

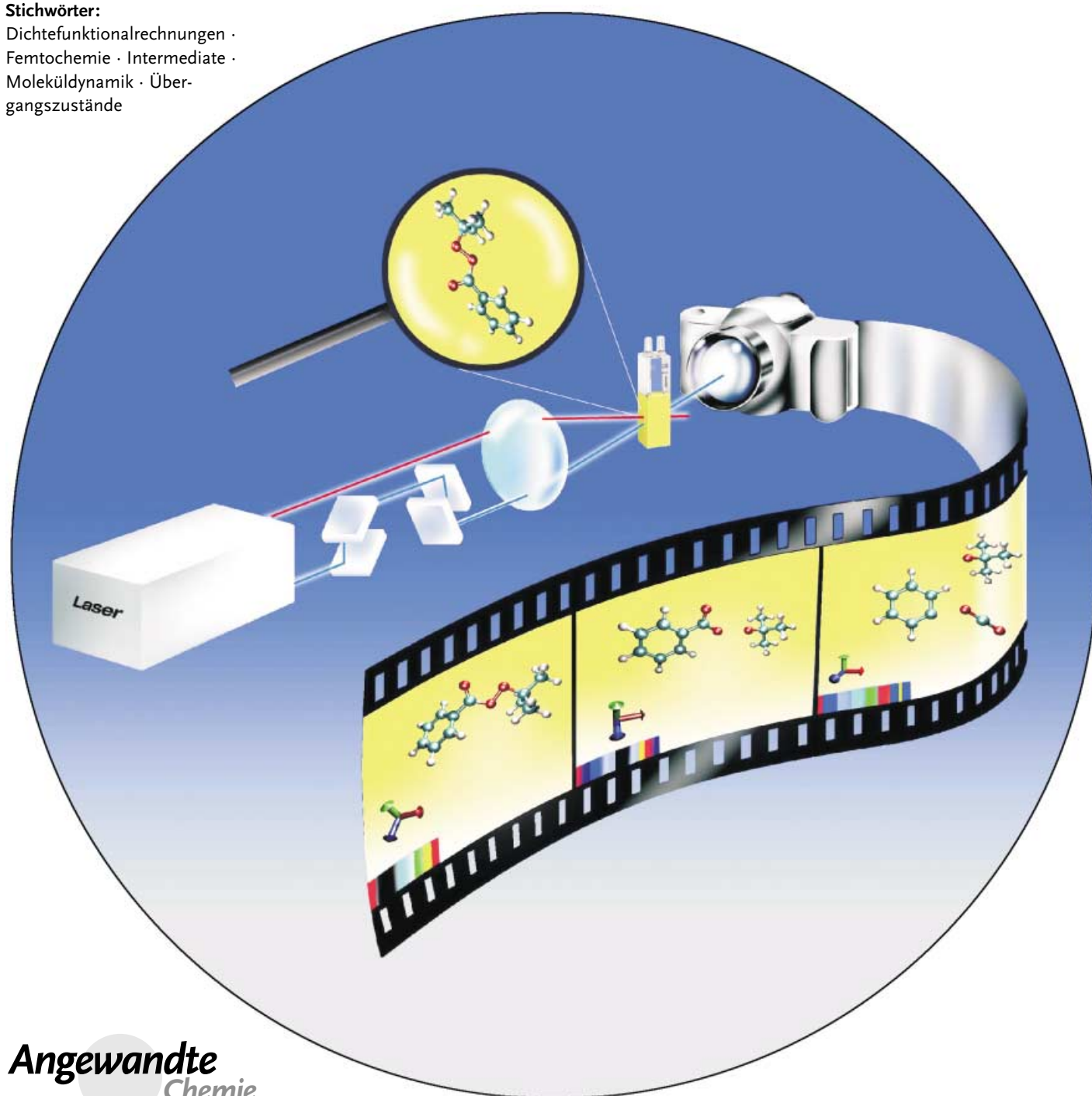
Femtosekundenspektroskopie

# Echtzeit-Beobachtung photoinduzierter Chemie und molekularen Energietransfers in Lösung

Jens Aßmann, Matthias Kling und Bernd Abel\*

**Stichwörter:**

Dichtefunktionalrechnungen ·  
Femtochemie · Intermediate ·  
Moleküldynamik · Übergangszustände



Angewandte  
Chemie

**H**ochangeregte Moleküle sind die wichtigen Akteure bei chemischen Transformationen in Lösung. Da die Reorganisation von Bindungen eine Kernbewegung voraussetzt, ist es oft die Schwingungsenergie, die Reaktionen maßgeblich vorantreibt. Schwingungsenergie kann innerhalb des „heißen“ Moleküls umverteilt oder in Stößen mit anderen Molekülen abgegeben werden. Beide Prozesse beeinflussen die Mechanismen, Geschwindigkeiten und Ausbeuten chemischer Transformationen. Die Zeitskalen, auf denen Energie relaxiert und Bindungen gebrochen, geformt oder umgelagert werden, liegen jenseits unserer Erfahrung und Vorstellungskraft. Dieser Aufsatz beschreibt leistungsstarke experimentelle Ansätze für die direkte Messung des molekularen Energieflusses und photoinduzierter Chemie auf ultrakurzer Zeitskala in Lösung. Im ersten Teil des Aufsatzes werden Experimente zur direkten Messung der intra- und intermolekularen Energierelaxation diskutiert, der Fokus des zweiten Teils liegt auf dem ultraschnellen photoinduzierten Zerfall organischer Peroxide, die als Initiatoren in radikalischen Polymerisationen zum Einsatz kommen. Die Mechanismen und Zeitskalen ihrer Decarboxylierung sind wichtig für die primären Schritte einer radikalischen Polymerisation und die Mikrostruktur des Polymerproduktes.

## 1. Einleitung

Seit der Erfindung der Blitzlichtphotolyse vor 50 Jahren<sup>[1]</sup> sind chemische Reaktionen mit zunehmender Zeitauflösung untersucht worden. Norrish, Porter und Eigen gehörten zu den Ersten, die elementare Reaktionsschritte und die Geschwindigkeiten von „unmessbar schnellen“ chemischen Reaktionen auflösen konnten.<sup>[1–3]</sup> Es wurde jedoch bald erkannt, dass die für chemische Reaktionen besonders relevanten Zeitskalen noch nicht erreichbar waren, da sie oft im Bereich molekularer Schwingungen und Bewegungen zu finden sind, d.h. im Bereich zwischen einigen Femtosekunden und einigen zehn Picosekunden. Auch erwiesen sich andere experimentelle Methoden, deren Anwendung auf isolierte Moleküle unkompliziert sein mag,<sup>[4,5]</sup> wegen der komplexen Wechselwirkungen in Lösung als deutlich schwieriger. So können spektrale Verbreiterungen von Absorptionsbanden in Lösung deren eindeutige Zuordnung oft unmöglich machen.<sup>[6]</sup> Dennoch sind der Bruch von Bindungen,<sup>[7–13]</sup> strukturelle Isomerisierung,<sup>[14,15]</sup> intramolekulare Umdrehung,<sup>[16,17]</sup> Solvation,<sup>[18,19]</sup> inter- und intramolekularer Energietransfer,<sup>[20–38]</sup> innere Konversion<sup>[19,39]</sup> sowie Elektronen-<sup>[39–41]</sup> und Protonentransfer<sup>[42–44]</sup> nur einige Beispiele der vielen elementaren Prozesse, die kürzlich in der kondensierten Phase mit zeitaufgelöster Femtosekunden(fs)-Spektroskopie untersucht werden konnten. Gute Übersichten über wichtige Arbeiten und bahnbrechende Experimente sind in der Literaturliste<sup>[5,6,45,46]</sup> zu finden. Die untersuchten Systeme reichen bislang von einfachen Modellsystemen bis hin zu relativ komplexen großen Molekülen.<sup>[5,6]</sup>

## Aus dem Inhalt

|  |      |
|--|------|
| 1. Einleitung  | 2327 |
| 2. Beobachtung von intra- und intermolekularem Energiefluss von Molekülen in Lösung            | 2328 |
| 3. Ultraschnelle Dissoziation in Lösung: photoinduzierte Decarboxylierung organischer Peroxide | 2337 |
| 4. Zusammenfassung und Ausblick  | 2344 |

Im Unterschied zu der mittlerweile gut verstandenen Chemie in der Gasphase fehlt bislang ein quantitatives Verständnis chemischer Reaktionen und konkurrierender Prozesse in der kondensierten Phase.<sup>[45]</sup> Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass Energietransferprozesse in einer Lösungsumgebung, die das Ergebnis chemischer Transformationen stark beeinflussen können, nicht quan-

titativ verstanden sind. Die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR) wird oft als hinreichend schneller, statistischer Prozess vorausgesetzt, der vor dem Einsetzen der eigentlichen Reaktion bereits abgeschlossen ist. Dies ist jedoch nicht zwingend und trifft auch auf die im Folgenden behandelten Systeme nicht zu. Wir werden im ersten Teil dieses Aufsatzes beschreiben, wie solche seit langem bestehenden Vermutungen mit modernen zeitaufgelösten spektroskopischen Techniken überprüft werden können. Hierbei sind auch die Kopplung eines anfangs angeregten nichtstationären Zustands an andere Moden des Moleküls und Lösungsmittelleffekte direkt zugänglich. Ebenfalls unverstanden blieben bisher die Mechanismen des intermolekularen Schwingungsenergietransfers (VET). Für eine thermische Aktivierung des Moleküls wird dieser Prozess zwar als notwendig erachtet, genauere Details seines Einflusses auf das Ergebnis einer chemischen Reaktion werden jedoch aufgrund mangelnder spezifischerer Informationen oft nicht beachtet. Über diese Mechanismen befragt, verweist die Physikochemie im Allgemeinen auf die niederfrequenten Moden des Moleküls, die als maßgeblich für die Zeitskalen und den Mechanismus des VET angesehen werden. Mit der

[\*] Prof. Dr. B. Abel, Dr. J. Aßmann, Dr. M. Kling  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Göttingen  
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-393150  
E-mail: babel@gwdg.de

Femtosekundenspektroskopie an geeigneten Modellsystemen ist es jetzt möglich, diesem Zusammenhang experimentell nachzugehen. Insbesondere Experimente, in denen VET von reaktiven Prozessen entkoppelt ist, lassen hierbei die kritische Prüfung praktischer, aber nicht unbedingt bewiesener Annahmen zu. Sind alle mit einer chemischen Reaktion konkurrierenden Prozesse (IVR, VET, Solvation usw.) verstanden, kann dennoch eine spektroskopische Untersuchung der Dynamik eine große Herausforderung bedeuten, da selbst bei einfachen Reaktionen im Allgemeinen mehrere Spezies in der Lösung vorliegen. Überlappen die unterschiedlichen breiten Absorptionsbanden, so wird eine eindeutige Identifizierung von Reaktionsintermediaten und -produkten in vielen Fällen unmöglich.

Im zweiten Teil dieses Aufsatzes demonstrieren wir, wie mithilfe der Femtosekundenspektroskopie dieses Problem gelöst werden kann. Eine spektrale Durchstimmung der Pulse ermöglicht es, systematisch nach geeigneten, d.h. ungestörten, spektralen Banden einzelner Spezies zu suchen. Konkurrierende Prozesse können hierbei teilweise separiert werden. Unsere Strategie ist es, Reaktionen, konkurrierende Prozesse und ihre Lösungsmittelabhängigkeit für eine große Klasse von strukturell unterschiedlichen Molekülen experimentell zu untersuchen und die Experimente mit quantenchemischen Rechnungen auf hohem Niveau und theoretischer Modellierung zu begleiten. Dies bietet einen einzigartigen Zugang zu den Mechanismen der Prozesse, sodass Annahmen und Konzepte auf diesem Gebiet kritisch überprüft werden können. Anhand der Ergebnisse können wir Modelle vorschlagen, die nicht nur Daten für eine große Familie von Molekülen reproduzieren, sondern auch einige Vorhersagekraft haben. Dieses ultimative Ziel verbindet die in diesem Aufsatz herausgestellten Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe auf den Gebieten der Femtochemie in kondensierter Phase und des intra- und intermolekularen Energieflusses in Lösung.

## 2. Beobachtung von intra- und intermolekularem Energiefluss von Molekülen in Lösung

Experimente zum intermolekularen Energietransfer in Lösung konzentrierten sich in der Vergangenheit vorzugs-

weise auf große organische Moleküle, die nach einer elektronischen Anregung eine innere Konversion ausführen.<sup>[37,47–60]</sup> Einen besseren Zugang zu den Mechanismen des Schwingungsenergietransfers und der Konkurrenz intra- und intermolekularer Schwingungsenergie-Umverteilungen liefern jedoch zustandsaufgelöste Methoden. Von besonderer Bedeutung sind daher Experimente, in denen Schwingungsenergie in wenigen Freiheitsgraden deponiert wird und anschließend eine Umverteilung dieser Energie in niederfrequente intramolekulare Moden sowie in die Lösungsumgebung stattfindet.<sup>[20–23,25,26,28–36,61–70]</sup> Mehrere zeitaufgelöste Methoden, darunter die IR-Absorptionsspektroskopie,<sup>[20,24,62,71–73]</sup> die Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie,<sup>[28–30,35,65,74–77]</sup> und die UV-Absorptionsspektroskopie,<sup>[25–27,56,61]</sup> wurden erfolgreich angewendet, um die IVR- und VET-Zeitkonstanten von organischen Molekülen in Lösung zu bestimmen. Die Literatur enthält ausführliche Studien zu IVR und VET von halogenierten Kohlenwasserstoffen,<sup>[20,21,24,27,34,62,63,78]</sup> Benzol,<sup>[65]</sup> Nitromethan,<sup>[30]</sup> Acetonitril,<sup>[28]</sup> Alkoholen<sup>[35,36,66,67]</sup> und Wasser,<sup>[78,79]</sup> in denen solche (zustandsselektiven) Pump-Probe-Techniken intensiv zum Einsatz kamen. Jede dieser Techniken öffnet ein bestimmtes Beobachtungsfenster für die Besetzungsverteilung eines Ensembles relaxierender Moleküle. Da sich der überwiegende Teil dieser Experimente jedoch der Relaxation von Fundamentalschwingungen widmete, ist bisher wenig über IVR und VET bei höheren Energien sowie den Einfluss der chemischen Struktur, der angeregten Schwingungszustände und des Lösungsmittels auf die Relaxationsdynamik bekannt.<sup>[23,25,26,61]</sup> Es ist bemerkenswert, dass trotz der Bedeutung von IVR und VET für chemische Prozesse in Lösungen ein quantitatives Verständnis bislang nicht erreicht werden konnte.

In jüngsten Arbeiten berichteten wir über die intra- und intermolekulare Relaxation mehrerer Moleküle unterschiedlicher Größe, Struktur und chemischer Funktionalität in einem Lösungsmittel.<sup>[25,26,61,80]</sup> Diese Studien zielten auf den Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur der Moleküle und ihrer Relaxationsdynamik, insbesondere der IVR-Dynamik. Mithilfe derartiger Studien könnte es möglich werden, Moleküle zu synthetisieren, in denen der IVR-Prozess (und damit ihre Reaktivität) durch eine temporäre chemische Modifikation gesteuert werden kann.



Bernd Abel, 1960 in Delmenhorst geboren, studierte Chemie an der Universität Göttingen. Nach der Promotion in Physikalischer Chemie 1990 und einem Aufenthalt am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge forscht er seit 1994 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen und ist dort seit 2002 Professor (apl.). Er ist außerdem Leiter einer Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen. Im Jahre 1999 erhielt er den Sir Harold Thompson Memorial Award (Elsevier Science) und 2001 den Nernst-Haber-Bodenstein-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.



Jens Aßmann, 1973 in Rehren (Niedersachsen) geboren, studierte Chemie an der Universität Göttingen. 1998 verbrachte er ein Forschungssemester an der Universität Joseph-Fourier in Grenoble. Seine Diplomarbeit über „Experimentelle Untersuchungen und Wellenpaketrechnungen zur Dissoziationsdynamik des Hgl<sub>2</sub>“ wurde 1999 mit dem Gustav-Tammann-Preis der Fakultät für Chemie der Universität Göttingen ausgezeichnet. Er war Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes und des Fonds der chemischen Industrie. Er promovierte 2002 auf dem Gebiet der Femtosekundenspektroskopie organischer Moleküle in Lösung.

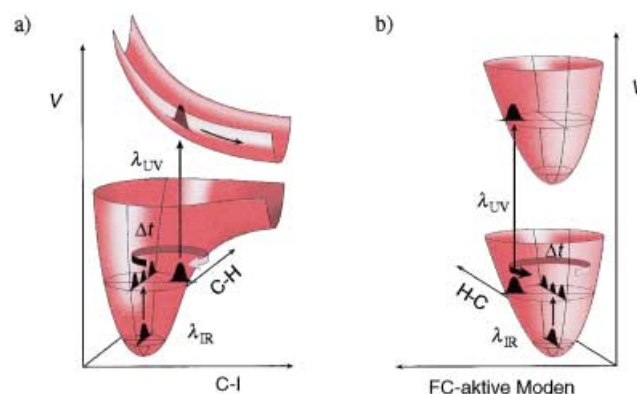
## 2.1. Zeitaufgelöste NIR-Pump-UV-Probe-Spektroskopie: Konzept und experimenteller Ansatz

Der experimentelle Aufbau sowie das Konzept unserer Experimente sind in der Literatur ausführlich dokumentiert.<sup>[25,26,61]</sup> Die Technik wurde erstmals von Crim und Mitarbeitern zur Untersuchung der Relaxation von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  in organischen Lösungen eingesetzt.<sup>[23]</sup> In der Zwischenzeit wurde die Methode verfeinert und in der Arbeitsgruppe um Crim sowie von uns zur Bestimmung von IVR- und VET-Zeitkonstanten in Fundamentalen, Obertönen und Kombinations-tönen unterschiedlicher Alkylidide eingesetzt.<sup>[23,25–27,61,80]</sup> Kürzlich erweiterten wir diesen Ansatz auf aromatische Moleküle und konnten zeigen, dass die Methode sehr allgemein anwendbar, und nicht auf Moleküle mit C-I-Bindungen beschränkt ist.<sup>[81]</sup>

Zur selektiven Anregung der Moleküle werden Femtosekunden-IR-Pumpulse eingesetzt, die Abtastung erfolgt mithilfe der transienten UV-Absorptionsspektroskopie. Der fs-Probe-puls wird auf die rote Flanke der ersten elektronischen Absorptionsbande im nahen UV-Spektralbereich eingestellt. Diese Methode ist empfindlich für Änderungen des elektronischen Absorptionsspektrums nach der selektiven Anregung von Schwingungsobertönen und misst folglich Besetzungsänderungen Franck-Condon(FC)-aktiver Moden des Grundzustands infolge von Relaxationsprozessen. Damit ist die IR/UV-Absorptionsspektroskopie eine Ergänzung der IR-Absorptionsspektroskopie und der Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie. Im Vergleich hierzu kann die transiente Absorptionsspektroskopie einerseits als selektiv und spezifisch bezeichnet werden, da sie ausschließlich FC-aktive Moden des Moleküls beobachtet, zugleich ist sie jedoch unspezifisch, da sie zwischen diesen Moden nicht differenzieren kann. Einen beträchtlichen Vorteil bietet die breite Einsatzfähigkeit und Empfindlichkeit dieser Technik sowohl in verdünnten Lösungen als auch in überkritischem  $\text{CO}_2$ .<sup>[82]</sup>

Im Experiment präpariert der IR-Anregungspuls einen nichtstationären „Zustand“ des molekularen Hamilton-Operators. Mit der zeitlichen Propagation dieses Zustands wird die Schwingungsenergie der C-H-Bindungen auf andere Freiheitsgrade umverteilt und erreicht dabei auch die FC-Moden (des elektronischen Übergangs), die keiner direkten Laseranregung ausgesetzt waren. Die sukzessive Besetzung

dieser FC-Moden bewirkt eine zunehmende Absorption des UV-Probe-pulses. In Resonanz-Raman- oder Fluoreszenzmessungen können diese FC-Moden identifiziert werden. Für Moleküle mit einer C-I-Bindung handelt es sich hierbei um die C-I-Streckschwingung.<sup>[54,83–87]</sup> Für Moleküle mit einem aromatischen Chromophor ist eine begrenzte Anzahl niederfrequenter Ringdeformationsmoden FC-aktiv.<sup>[88–91]</sup> Das entsprechende Pump-Probe-Schema für Alkylidide und für aromatische Moleküle ist in den Abbildungen 1a und b dargestellt. Parallel zum IVR-Prozess bewirkt der intermole-



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung des Pump- und Probe-Prozesses für Alkylidide mit dissoziativem elektronisch angeregtem Zustand (a) und für aromatische Moleküle mit gebundenem angeregtem Zustand (b). Für das stark vereinfachte Schema wurden nur zwei Freiheitsgrade des Moleküls berücksichtigt.

kulare Energietransfer in das Lösungsmittel den Rückgang der UV-Absorption. Es resultiert ein schneller Anstieg gefolgt von einem deutlich langsameren Rückgang der UV-Absorption, was als IVR- und als VET-Prozess an das Lösungsmittel interpretiert wird. Aus den gemessenen Absorbanz-Zeit-Profilen können schließlich Energie-Zeit-Profile berechnet werden, wobei Hochtemperatur-Absorptionsspektren aus Stoßwellenmessungen zur Kalibrierung verwendet werden.<sup>[26]</sup> Im Folgenden werden wir dies als „Energiekalibrierung“ bezeichnen. Nach einer Optimierung von  $\lambda_{\text{probe}}$  ist eine Probewellenlänge mit entsprechender Kalibrierungskurve ausreichend, um die innere Energie der Moleküle experimentell abzutasten. An dieser Stelle muss betont werden, dass die Technik ausschließlich für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einer Kaskade von intramolekularen Relaxationsschritten empfindlich ist und nur eine „globale“ Relaxationszeit messen kann. Dies bedeutet, dass die intramolekulare Relaxation der hier betrachteten Moleküle sicher kein einfacher Einstufenprozess ist. Deshalb erscheint es wahrscheinlich, dass Prozesse auf frühen Zeitskalen wie die bekanntermaßen sehr schnelle erste Relaxation der C-H-Streckschwingung auf einer Femtosekunden-Zeitskala nicht erfasst werden können.

Im Experiment werden fs-Laserpulse aus einem selbstgebauten Titan-Saphir-Laser mit regenerativer Verstärkung verwendet, der zwei optisch parametrische Verstärker pumpt (TOPAS, Fa. Light Conversion, und ein selbstgebauter nichtlinearer optisch parametrischer Verstärker, NOPA). Die



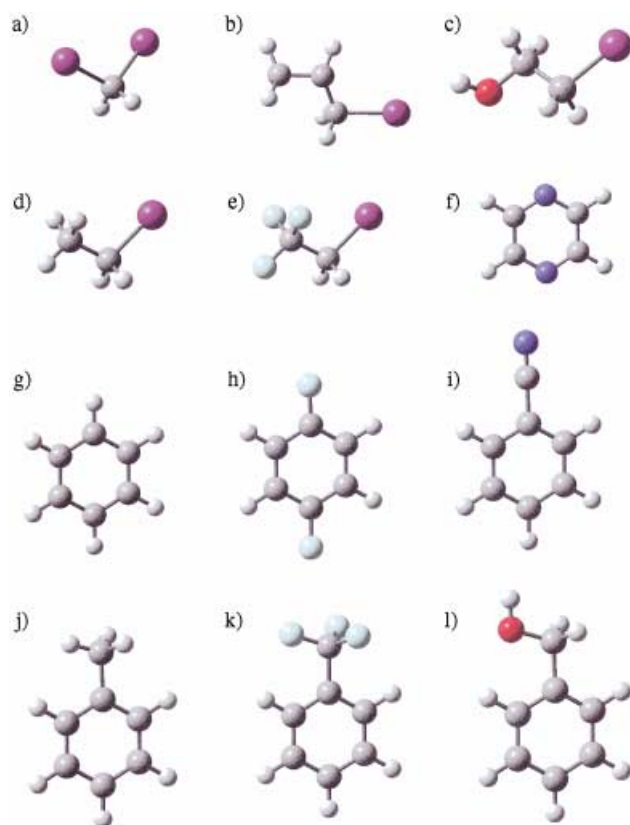
Matthias F. Kling, 1972 in Hannover geboren, studierte Physik an der Universität Göttingen und Laserphysik an der Universität Jena. Er erhielt sein Diplom 1998 für Arbeiten zur Picosekunden-IR-Spektroskopie. Während der Promotion untersuchte er die Femtosekunden-Kinetik des Zerfalls organischer Peroxide am Institut für Physikalische Chemie in Göttingen und am Lawrence Berkeley National Laboratory in Berkeley. Für diese Arbeiten wurde er 2001 mit dem Otto-Wallach-Preis der Fakultät für Chemie der Universität Göttingen ausgezeichnet.

Seit Abschluss der Promotion 2002 ist er Postdoc in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Buback.

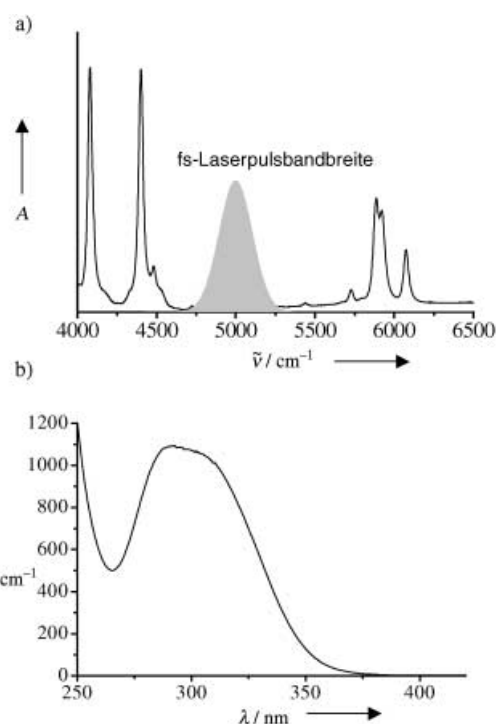
Pulsdauer beträgt ca. 50 fs bei einer Bandbreite von ca.  $300\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[25,26,61]</sup> Die zum Teil extrem schwachen Änderungen der optischen Dichte (OD) im Bereich von 50–1000  $\mu\text{OD}$  wurden mit einer Repetitionsrate von 1 kHz sowie einem Rauschen von 5–10  $\mu\text{OD}$  detektiert.

## 2.2. Variation der Struktur und der funktionellen Gruppen aliphatischer Moleküle: der Einfluss der chemischen Substitution

In den Abbildungen 2 a–l sind die untersuchten Moleküle zusammengestellt. Die ersten Studien konzentrierten sich auf die Moleküle Diiodmethan ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) und Allyliodid ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ ).<sup>[25,26]</sup> Mit fs-Laserpulsen im nahen IR-Spektralbereich, spektral abgestimmt auf die relevanten Absorptionsbanden (siehe Abbildung 3 a für  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), wurden beide Moleküle selektiv im Bereich der C-H-Obertöne (2 Quanten in der C-H-Streckschwingung) und in Kombinationstönen der C-H-Streckschwingung angeregt. Die Wellenlänge des UV-Tastpulses befand sich mit 400 nm weit auf der roten Flanke des elektronischen Übergangs (Abbildung 3 b für  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ). Die vom IR-Pumpuls (1700 nm) induzierte Änderung der UV-Absorption im  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ist in Abbildung 4 dargestellt. Grundlage für die anschließende Energiekalibrierung dieser Daten



**Abbildung 2.** Aliphatische und aromatische Moleküle, die mit selektiver IR/UV-Femtosekunden-Absorptionsspektroskopie untersucht wurden: a) Diiodmethan, b) Allyliodid, c) 2-Iodethanol, d) Iodethan, e) 1,1,1-Trifluor-2-iodethan, f) Pyrazin, g) Benzol, h) *para*-Difluorbenzol, i) Benzonitril, j) Toluol, k)  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorotoluol, l) Phenylmethanol.



**Abbildung 3.** a) Nahinfrarot-IR-Spektrum von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  in Tetrachlormethan; die Bandbreite des IR-Anregungspulses ist angegeben ( $A$  = Absorbanz). b) Absorptionsspektrum von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  in Tetrachlormethan im Bereich von 250 bis 400 nm.

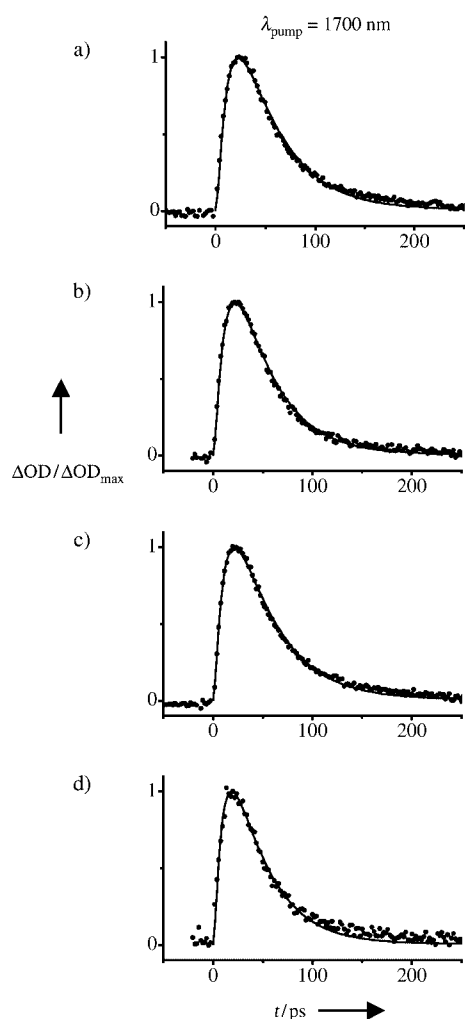
bildeten Stoßwellenmessungen aus unserem Labor.<sup>[91]</sup> Aus solchen Messungen können die mittleren Zeitkonstanten des IVR- und des VET-Prozesses mithilfe eines einfachen Modells extrahiert werden.<sup>[25,26]</sup> Den Signalanstieg als IVR-Prozess sowie den Signalrückgang als VET-Dynamik interpretierend, nehmen wir zunächst ein Zeitgesetz erster Ordnung für eine lokalisierte Anfangsenergie  $E_{\text{loc}}$  an (d.h. eine kohärente Überlagerung von Zuständen, die dem hellen Zustand nullter Ordnung ähnelt), die aus den „lokalisierten“ Anfangszuständen in Hintergrundzustände des  $\text{CH}_2\text{I}_2$  übergeht. Die Gesamtenergie der Hintergrundzustände wird im Folgenden als „umverteilte“ Energie  $E_{\text{red}}$  bezeichnet. Diese Energie kann direkt bestimmt werden, da die Energiekalibrierung die Besetzung der FC-aktiven Moden mit der äquilibrierten inneren Energie der Modellsysteme verknüpft. Auch für den VET-Prozess wird ein Prozess erster Ordnung angesetzt. Für die zeitliche Änderung von  $E_{\text{red}}$  gilt somit Gleichung (1) ( $\tau_{\text{IVR}}$  und  $\tau_{\text{VET}}$ : mittlere IVR- und VET-Zeitkonstanten,  $E_0$ : Überschussenergie, die der Anregungsenergie des Solvats entspricht ( $E_0 = h\nu_{\text{IR}}$ )).

$$E_{\text{red}}(t) = E_0 \left[ \frac{1/\tau_{\text{IVR}}}{1/\tau_{\text{IVR}} - 1/\tau_{\text{VET}}} \right] (\exp(-t/\tau_{\text{VET}}) - \exp(-t/\tau_{\text{IVR}})) \quad (1)$$

Die zeitliche Änderung des Messsignals folgt aus Gleichung (2) ( $\epsilon_\lambda$ : Absorptionskoeffizient bei der jeweiligen Probenwellenlänge).

$$\Delta\text{OD}(t) \propto \epsilon_\lambda(E_{\text{red}}(t)) - \epsilon_\lambda(E_{298\text{K}}) \quad (2)$$





**Abbildung 4.** Experimentelle Ergebnisse (●) der Anregung von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  bei 1700 nm in unterschiedlichen Lösungsmitteln, a) Tetrachlormethan, b) Deutero-Trichlormethan, c) Perchllorethylen, d) Perchlorpropen, und Ergebnisse einer Anpassung basierend auf einem einfachen Modell, das im Haupttext beschrieben ist (—). Weitere Details sind in Lit. [25] zu finden.

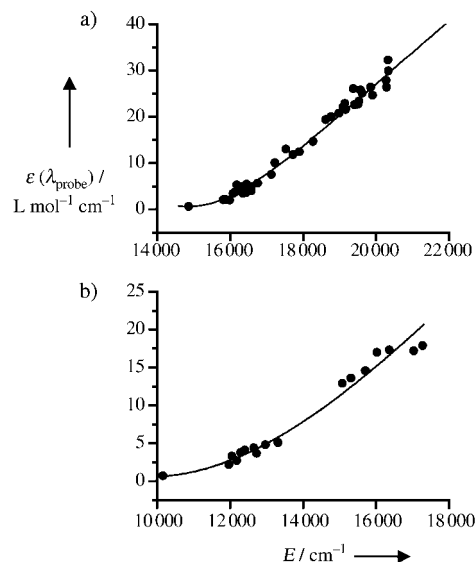
Ein solches Modell mit  $\tau_{\text{IVR}}$  und  $\tau_{\text{VET}}$  als anpassbaren Parametern ermöglicht eine zufriedenstellende Beschreibung der Messsignale. Unter Einbeziehung der  $\varepsilon(E)$ -Messungen wurde an alle experimentelle Daten angepasst (siehe Abbildung 4 für  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), und mittlere Zeitkonstanten für den IVR- und den VET-Prozess wurden bestimmt (Tabelle 1).

In einer weiteren Studie wurde die Gruppe der Modellsysteme auf  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  ausgedehnt,<sup>[61]</sup> um den

**Tabelle 1:** Relaxationskoeffizienten  $\tau_{\text{IVR}}$  und  $\tau_{\text{VET}}$  für Moleküle in Tetrachlormethan nach Anregung im Bereich des ersten Obertons der C-H-Streckschwingung ( $\nu_{\text{CH}} = 2$ ).

| Molekül                            | $\tau_{\text{IVR}}$ [ps] | $\tau_{\text{VET}}$ [ps] |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\text{CH}_2\text{I}_2$            | $10 \pm 1$               | $63 \pm 8$               |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$     | $2 \pm 1$                | $17 \pm 2$               |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$   | $1.5 \pm 1$              | $20 \pm 2$               |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$   | $3.5 \pm 1$              | $50 \pm 10$              |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ | $1.2 \pm 0.5$            | $17 \pm 3$               |

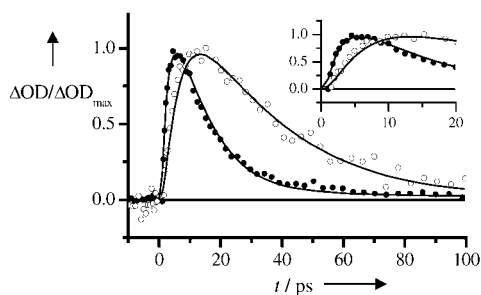
Einfluss der chemischen Substitution auf die Schwingungsrelaxation in Lösung näher zu untersuchen. Mit NIR-fs-Laserpuls (1.7  $\mu\text{m}$  Wellenlänge) wurden die Moleküle im Bereich der C-H-Obertöne angeregt. Wiederum dienten Hochtemperaturspektren zur Kalibrierung der Daten. Die Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$  dieser Moleküle bei den entsprechenden Probewellenlängen  $\lambda_{\text{probe}} = 335$  bzw. 340 nm sind in den Abbildungen 5 a und b als Funktion der inneren Energie



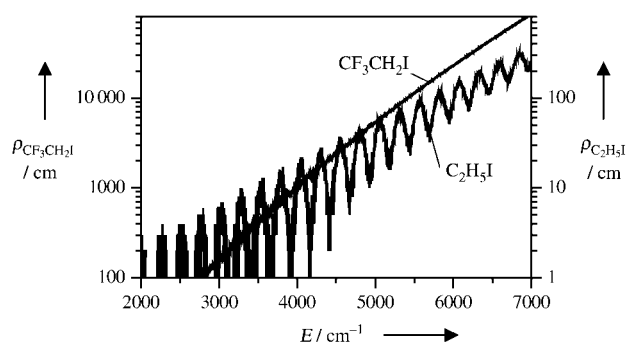
**Abbildung 5.** a) Molarer Absorptionskoeffizient  $\varepsilon$  von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  (Gasphase) als Funktion der inneren Energie  $E$  ( $E$  schließt eine Nullpunktsenergie von  $14557 \text{ cm}^{-1}$  ein) für  $\lambda_{\text{probe}} = 335 \text{ nm}$ , gemessen in einem Stoßwellenexperiment; b)  $\varepsilon$  von  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  als Funktion von  $E$  für  $\lambda_{\text{probe}} = 340 \text{ nm}$  ( $E$  schließt eine Nullpunktsenergie von  $9448 \text{ cm}^{-1}$  ein). Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung eines Polynomausdrucks an die Daten.<sup>[61]</sup>

aufgetragen. Abbildung 6 zeigt die zeitliche Änderung der transienten Absorption der Moleküle infolge der IR-Anregung. Mithilfe des oben beschriebenen Modells konnten auch hier die mittleren Zeitkonstanten der intra- und intermolekularen Relaxation bestimmt werden (Tabelle 1). Bemerkenswerterweise sind  $\tau_{\text{IVR}}$  und  $\tau_{\text{VET}}$  für das fluorierte Derivat deutlich größer. Das Lösungsmittel und die Anregungsenergie blieben bei den Messungen unverändert, und die unterschiedlichen Zeitskalen können deshalb direkt auf die chemische Substitution zurückgeführt werden. Aus weiteren Studien ist ferner bekannt, dass in schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln diese Zeitskalen nicht signifikant verändert werden. Für beide Moleküle sind die Energien der Normalmoden nicht in der Literatur dokumentiert, sodass wir DFT-Rechnungen (B3LYP6-311G) zu den isolierten Molekülen ausführten.<sup>[92]</sup> Aus den erhaltenen Frequenzen wurde in harmonischer Näherung die Zustandsdichte der Moleküle berechnet (Abbildung 7).

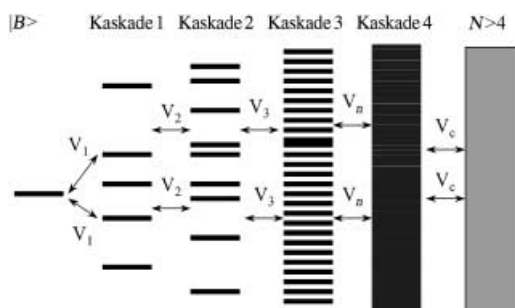
Der experimentelle Befund, dass die schnellere intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung in dem Molekül mit der deutlich geringeren Zustandsdichte auftritt (Abbildung 6 und 7), erscheint zunächst überraschend. Die Beobachtung ist jedoch als starker Hinweis auf eine hierarchische



**Abbildung 6.** Normierte transiente Absorbanz-Zeit-Profil ( $\Delta OD / \Delta OD_{\max}$  in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit) für  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  (●) und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  (○) in Tetrachlormethan für eine Anregung bei 1715 nm (●) und 1695 nm (○). Ebenfalls eingezeichnet ist eine Anpassung mit Hilfe des im Text beschriebenen, einfachen Modells (—). Der Bildausschnitt zeigt dieselben Zeitprofile auf einer kürzeren Zeitskala.



**Abbildung 7.** Zustandsdichten  $\rho(E)$  für  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  als Funktion der inneren Energie. Die rechte Achse zeigt  $\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I})$ , die linke  $\rho(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I})$ .



**Abbildung 8.** Schematisches Kaskadenmodell der hierarchischen und abgestuften Kopplung eines hellen Zustands an viele Hintergrundzustände nullter Ordnung (über Kopplungsterme niedriger Ordnung im molekularen Hamilton-Operator).

IVR<sup>[93]</sup> (Abbildung 8) in diesen solvatisierten Molekülen anzusehen, die auf spezifischen intramolekularen Kopplungen niedriger Ordnung beruht. Ein einfaches Kopplungsmodell („low-order coupling model“) lässt die Deutung dieser Beobachtung zu. Grundlage des Modells sind Zustandskaskaden („tiers“), die zur Beschreibung intramolekularer Kopplungen in isolierten Molekülen geeignet sind. Die Umverteilung der Anfangsenergie in das Quasikontinuum molekularer Zustände verläuft hierbei über eine Reihe von Kopplungen niedriger Ordnung.<sup>[94,95]</sup> Die

**Tabelle 2:**  $\tau_{\text{IVR}}$  für Moleküle in Tetrachlormethan nach Anregung im Bereich des ersten Obertons ( $\nu_{\text{CH}}=2$ ) und Zahl der Kopplungen niedriger Ordnung um den hellen Zustand nullter Ordnung ( $\nu_{\text{CH}}=2$ ,  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ).

| Molekül                                     | $\tau_{\text{IVR}}$ [ps] | Zahl der Kopplungen niedriger Ordnung |            |            |
|---|--------------------------|---------------------------------------|------------|------------|
|   |                          | 3. Ordnung                            | 4. Ordnung | 5. Ordnung |
| $\text{CH}_2\text{I}_2$                     | 10                       | 1                                     | 4          | 19         |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$              | 2                        | 5                                     | 87         | 258        |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$            | 1.5                      | 7                                     | 45         | 100        |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$            | 3.5                      | 1                                     | 50         | 298        |
| $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{I}$ | 1.2                      | 5                                     | 73         | 263        |

Annahme, dass nur solche Zustände zur Relaxation beitragen, die über wenige Quanten an die angeregte C-H-Streckschwingung koppeln, entspricht der Annahme eines frühen Engpasses im Relaxationsprozess. Die Zahl möglicher Resonanzen niedriger Ordnung in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  ist in Tabelle 2 den entsprechenden Werten für  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$  gegenübergestellt. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit des IVR-Prozesses mit der Zahl an Kopplungen niedriger Ordnung wächst,<sup>[95]</sup> können die Befunde zu den Ethyliodiden qualitativ erklärt werden. Ein Vergleich der Zustandsdichten  $\rho(E)$  dieser Moleküle (Abbildung 7) stützt dieses Modell. Im Unterschied zu der „glatte“ Zustandsdichte in  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  variiert  $\rho(E)$  in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  periodisch, was auf ein periodisches Auftreten von Polyaden stark gekoppelter Zustände nullter Ordnung schließen lässt. Die Abhängigkeit der IVR von den präparierten Anfangszuständen in  $\text{CH}_2\text{I}_2$  lässt sich anhand dieses Modells ebenfalls verstehen.

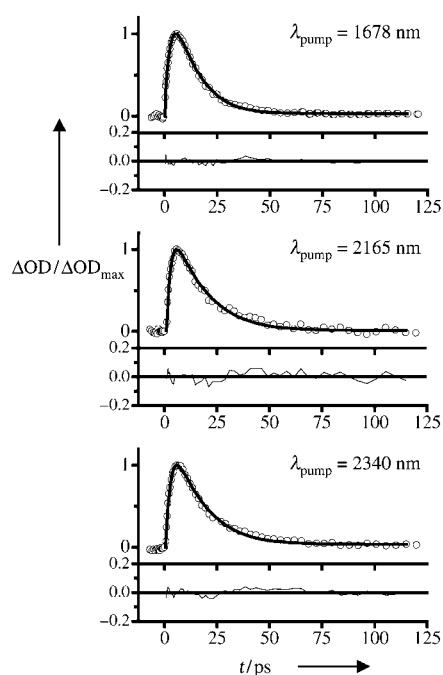
Auch der intermolekulare Energietransfer der Ethyliodide zeigt einen überraschenden Einfluss der chemischen Substitution, wenngleich die ermittelten Zeitkonstanten im Bereich der anderer Alkylidide liegen. Es wird allgemein angenommen, dass der Hauptbeitrag zur intermolekularen Energierelaxation von den niederfrequentesten Moden stammt. Die Fluorierung der Methylgruppe in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  sollte folglich den VET-Prozess signifikant beschleunigen. Aus den Experimenten geht hingegen hervor, dass der VET in  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  langsamer ist als in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ . Einerseits sind die Ergebnisse plausibel, wenn man einen unvollständigen IVR-Prozess annimmt, der die niederfrequentesten Moden auf der Zeitskala der Relaxation nicht ausreichend populierte. MD-Simulationen zeigten, dass in einem solchen Fall die Moden keinen signifikanten Beitrag zum VET leisten.<sup>[96]</sup> Andere Erklärungsmöglichkeiten berücksichtigen die unterschiedlichen zwischenmolekularen Paar-Potentiale für Wasserstoff- und Fluoratome und die entsprechenden spektralen Dichten der jeweiligen Oszillatorfrequenzen.<sup>[61]</sup>

Um die intermolekulare Wechselwirkung zu verstärken und den Einfluss von OH-Gruppen auf die Relaxation in Lösung zu quantifizieren, wurden kürzlich ähnliche Untersuchungen an 2-Iodethanol ( $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ausgeführt.<sup>[80]</sup>

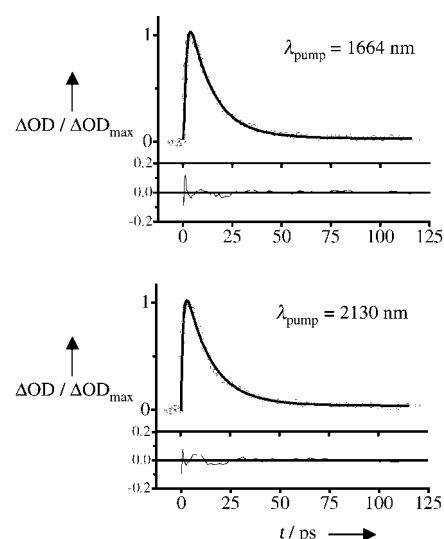
### 2.3. Aromatische Modellsysteme: Einfluss eines Methylrotators und chemischer Substitution

Der Einfluss eines (gehinderten) Methylrotators auf die IVR-Geschwindigkeit in isolierten Molekülen war Gegen-

stand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten.<sup>[97–101]</sup> Ein Großteil der experimentellen Ergebnisse, insbesondere die von Stone und Parmenter<sup>[97]</sup> sowie Lehmann et al.,<sup>[103]</sup> deuten darauf hin, dass eine Methylgruppe die IVR in isolierten Molekülen beschleunigt. Allerdings beschränkten sich die Untersuchungen bisher auf die Gasphase, die Situation in Lösung ist unklar. Auch ist nicht bekannt, welchen Einfluss die chemische Substitution an einer Seitenkette (oder -gruppe) im Vergleich zur Substitution am aromatischen Ring hat. Um dies systematisch zu untersuchen, haben wir IVR- und VET-Studien an einer Reihe aromatischer Modellsysteme ausgeführt (Abbildung 2 f–i). In einer ersten Studie befassten wir uns mit Toluol und  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorotoluol.<sup>[81]</sup> Mit abgestimmten fs-NIR-Laserpulsen wurden jeweils Kombinationstöne und Obertöne von C-H-Streckschwingungen angeregt. Es sei erwähnt, dass im Toluol die Anregung der C-H-Bindungen am aromatischen Ring gegenüber der Methylgruppe bevorzugt ist. Ein UV-Puls tastete wiederum die rote Flanke elektronischer Übergänge ab (280 nm). Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die experimentellen Ergebnisse für beide Moleküle sowie eine Anpassung an die Daten zur Bestimmung von  $\tau_{\text{IVR}}$  und  $\tau_{\text{VET}}$ . Die entsprechenden Zeitkonstanten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für alle aromatischen Moleküle wurden zur Energiekalibrierung der Daten Hochtemperaturspektren aufgenommen. Die systematische Strukturvariation an Ring und Seitenkette dieser Serie von Modellsystemen lässt Aussagen über den Einfluss der chemischen Substitution auf die IVR in Lösung zu. Die Untersuchung des Phenylmethanols deckt hierbei den Einfluss von Wasserstoffbrücken auf IVR und VET auf, ein



**Abbildung 9.** Experimentelle Spuren für Toluol nach Anregung in  $\nu_{\text{CH}}=2$  (C-H-Oberton bei 1678 nm) und in zwei Kombinationsschwingungen bestehend aus einem Schwingungsquant der C-H-Streckschwingung und  $n$  Quanten einer Schwingung bei niedriger Frequenz (Anregung bei 2165 nm und 2340 nm). Ebenfalls dargestellt ist eine Anpassung mithilfe eines einfachen, im Text beschriebenen Modells.



**Abbildung 10.** Experimentelle Spuren für  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorotoluol nach Anregung in  $\nu_{\text{CH}}=2$  (C-H-Oberton bei 1664 nm) und in eine Kombinationsschwingung bestehend aus einem Schwingungsquant der C-H-Streckschwingung und  $n$  Quanten einer Schwingung bei niedriger Frequenz (Anregung bei 2130 nm). Ebenfalls dargestellt ist eine Anpassung mithilfe eines einfachen, im Text beschriebenen Modells.

**Tabelle 3:**  $\tau_{\text{IVR}}$  und  $\tau_{\text{VET}}$  für aromatische Moleküle in  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ .

| Molekül                                 | $\lambda_{\text{pump}}$ [nm] | $\tau_{\text{IVR}}$ [ps] | $\tau_{\text{VET}}$ [ps] |
|---|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Benzonitril                             | 1661                         | $1.7 \pm 0.5$            | $19 \pm 4$               |
|   | 2140                         | $1.9 \pm 0.5$            | $19 \pm 3$               |
|   | 1655                         | $1.7 \pm 0.5$            | $24 \pm 5$               |
|   | 2130                         | $0.8 \pm 0.2$            | $30 \pm 3$               |
| Pyrazin                                 | 2330                         | $0.6 \pm 0.2$            | $30 \pm 3$               |
|   | 1684                         | $0.2^{[a]}/5.2 \pm 0.5$  | $26 \pm 3$               |
| Benzol                                  | 2210                         | $0.2^{[a]}/5.1 \pm 0.5$  | $28 \pm 3$               |
|   | 1664                         | $2.2 \pm 0.5$            | $70 \pm 5$               |
| Toluol                                  | 2139                         | $1.8 \pm 0.5$            | $69 \pm 5$               |
|   | 1668                         | $2.9 \pm 0.5$            | $13 \pm 2$               |
|   | 2165                         | $2.0 \pm 0.5$            | $18 \pm 2$               |
| $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorotoluol | 2340                         | $2.3 \pm 0.5$            | $17 \pm 2$               |
|   | 1664                         | $1.2 \pm 0.3$            | $20 \pm 3$               |
|   | 2130                         | $1.1 \pm 0.3$            | $21 \pm 3$               |
| Phenylmethanol                          | 1670                         | $0.4 \pm 0.3$            | $9 \pm 2$                |
|   | 2140                         | $0.4 \pm 0.3$            | $9 \pm 2$                |

[a] Schnelle und langsamere Komponente des Signals sind in Lit. [81] ausführlich erklärt.

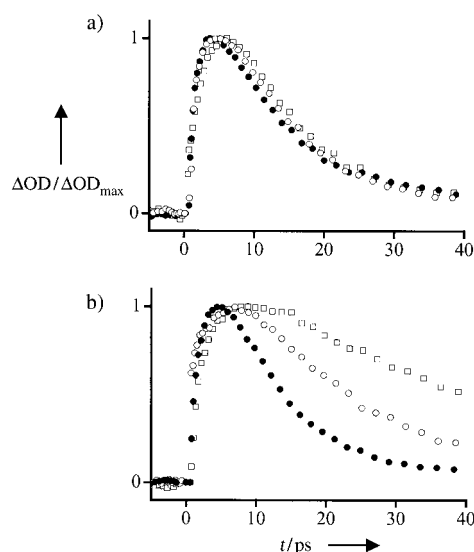
Thema, das über den Rahmen dieses Aufsatzes aber hinausgeht.<sup>[91]</sup>

Auf den ersten Blick scheint kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den IVR-Zeitkonstanten und den chemischen Substitutionen zu bestehen. Auch der Einfluss der Anregungswellenlänge ist, abgesehen von *p*-Difluorbenzol, schwach. Die beobachteten Trends korrelieren weder mit der Gesamtzustandsdichte der Moleküle noch mit der Zahl der Kopplungen niedriger Ordnung zum Anfangszustand. Jedoch könnten die Ergebnisse darauf hindeuten, dass in aromatischen Molekülen die hohe Zahl anharmonischer Resonanzen höherer Ordnung (gegenüber einer niedrigeren Zahl an Resonanzen niedriger Ordnung) eine wichtige Rolle für den IVR-Prozess übernimmt.<sup>[81]</sup> Dass Kombinationstöne gering-



fällig schneller relaxieren als reine Obertöne kann sowohl mit der stärkeren Delokalisierung der Anfangsenergie in den Kombinationstönen als auch mit ihren umfangreicheren Kopplungsmöglichkeiten (niedriger Ordnung) erklärt werden. Bemerkenswerterweise jedoch tritt in  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ein gegenteiliger Effekt auf.<sup>[25]</sup>

Die in Tabelle 3 aufgeführten Moleküle (Phenylmethanol ausgenommen) können in zwei Gruppen (Benzonitril, Toluol,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol – Benzol, *p*-Difluorbenzol, Pyrazin) aufgeteilt werden. Die Einteilung trennt eine Gruppe von Molekülen mit chemischer Substitution an der Seitenkette von einer Gruppe mit chemischer Substitution am aromatischen Ring. In Abbildung 11 sind die Transienten jeweils für die reine C-H-Obertonanregung gegenübergestellt. Für eine



**Abbildung 11.** Normierte Absorbanz-Zeit-Profile von Arenen (eingeteilt in Gruppen) nach Anregung der C-H-Streck-Obertöne ( $\lambda_{\text{pump}} = 1660 \text{ nm}$ ). a)  $\square$  Toluol,  $\circ$  Benzonitril,  $\bullet$   $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol; b)  $\square$  Benzol,  $\circ$  Pyrazin,  $\bullet$  *p*-Difluorbenzol.

ausführliche Diskussion des Effektes des Methylrotators am aromatischen Ring sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[81]</sup> Ein Vergleich von Benzonitril mit Toluol und  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol verdeutlicht, dass die Methylgruppe keinen sehr spezifischen Beitrag zur IVR leistet. Aus den Daten zu Benzol und *p*-Difluorbenzol wird deutlich, dass eine Fluorierung am aromatischen Ring die IVR ebenso beschleunigt wie eine Fluorierung der Methylgruppe des Toluols. Pyrazin hingegen scheint eine Sonderrolle einzunehmen. In einer neueren Arbeit<sup>[81]</sup> konnten wir zeigen, dass an den – von uns als IVR interpretierten – Anstieg der UV-Absorbanz eine diexponentielle Funktion angepasst werden kann, die einer instantanen und einer weiteren langsameren Komponente auf einer Picosekunden-Zeitskala entspricht. Die einfachste Erklärung hierfür ist eine direkte Besetzung (Anregung) der FC-Moden im Pyrazin durch den Nahinfrarot-Laserpuls.

Trotz der beobachteten Änderungen in den IVR-Zeiten bei systematischer chemischer Substitution sind die Unterschiede zwischen den untersuchten aromatischen Modellsystemen insgesamt als moderat anzusehen. Tatsächlich

variieren die Zeitkonstanten maximal um einen Faktor fünf (Tabelle 3), und im Allgemeinen ist die IVR in Arenen schneller als in aliphatischen Verbindungen. Worin liegen jedoch die Ursachen für die Ähnlichkeit der Zeitskalen? Aus hochaufgelösten Spektren von substituierten Acetylenen nach Nesbitt und Field sowie Lehmann et al. ist bekannt, dass in der Gasphase die IVR-Zeitkonstanten von C-H-Chromophoren erstaunlich unbeeinflusst vom Substituententyp bleiben. Die von den Substituenten in hoher Zahl bereitgestellten Hintergrundzustände zeichnen sich durch eine geringe Kopplung zum hellen Zustand nullter Ordnung der C-H-Streckschwingung aus.<sup>[104,105]</sup>

Im vorliegenden Fall substituierter aromatischer Modellsysteme werden bevorzugt C-H-Streckschwingungen am aromatischen Ring angeregt, und auch der UV-Puls wechselwirkt mit den jeweils FC-aktiven Moden des aromatischen Rings. Folglich bildet der aromatische Ring den „Chromophor“ für beide Übergänge, wenn auch jeweils chemisch modifiziert. Die Zeitkonstanten der Relaxation der C-H-Streckschwingungen am aromatischen Ring zeigen offensichtlich keine Abhängigkeit von der chemischen Substitution am Ring oder an der Seitenkette (d.h. der Methylgruppe).

Dies erscheint nicht unerwartet, da in allen Molekülen ähnliche FC-Moden beobachtet werden, die vermutlich im „Zustandsraum“ des Moleküls einen ähnlichen „Abstand“ zu den präparierten hellen Zuständen nullter Ordnung aufweisen. Der Effekt zeichnet möglicherweise solche Systeme aus, in denen die Substituenten die Energieniveaus des aromatischen Rings nur wenig stören und folglich die Struktur der Resonanzen wie auch die Relaxationsgeschwindigkeiten nur wenig beeinflussen.

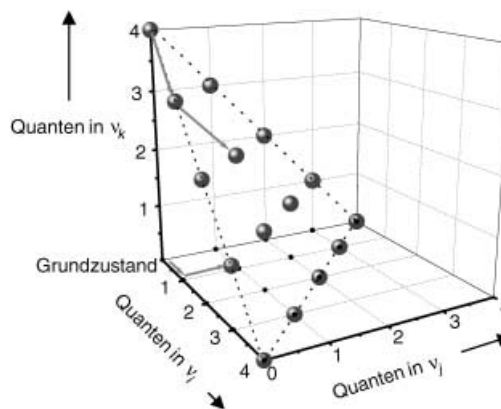
In der Literatur finden sich nur wenige Studien zum VET in Lösung, deren Ergebnisse mit unseren verglichen werden können, da meist bei deutlich höheren Energien und mit anderen Modellsystemen gearbeitet wurde. Lediglich die vorliegenden Ergebnisse zum Benzol können, wie bereits geschehen,<sup>[81]</sup> direkt den IR-Raman-Experimenten von Dlott et al. gegenübergestellt werden. Dabei wurden C-H-Fundamentalschwingungen angeregt und sowohl IVR- als auch VET-Prozesse in Echtzeit beobachtet.<sup>[65]</sup> Die VET-Zeitkonstante wurde zu 80 ps bestimmt und stimmt folglich – eine nur geringe Energieabhängigkeit des VET vorausgesetzt – gut mit den hier aufgeführten Werten überein. Aus Tabelle 3 geht weiter hervor, dass Benzol deutlich weniger effektiv Energie an das Lösungsmittel abgibt als andere aromatische Moleküle. Es liegt nahe, diesen Effekt auf die vergleichsweise geringe Zahl an niederfrequenten Moden im Benzol zurückzuführen.<sup>[25,46,106,107]</sup> Einfache Argumente basierend auf dem Landau-Teller-Modell für den VET in Molekülen machen diese Ergebnisse ebenfalls plausibel. Aus den gleichen Gründen wäre zu erwarten, dass die chemische Substitution an den betrachteten Modellsystemen ebenfalls eine deutliche Änderung in den VET-Zeitkonstanten auslöst. Hingegen hat die Substitution  $\text{X} = \text{CN} \rightarrow \text{CF}_3 \rightarrow \text{CH}_3$  an unseren Modellsystemen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  keinen erkennbaren Einfluss auf den intermolekularen Energietransfer an das Lösungsmittel. Ein Vergleich der Relaxation von C-H-Obertönen im *p*-Difluorbenzol und im Benzol zeigt den Einfluss einer Substitution am aromatischen Ring auf den VET. Hier beschleunigt die

Fluorierung den VET erheblich, während die IVR-Zeitkonstante nahezu unverändert bleibt. Hier korreliert dieser Effekt offenbar mit der Zahl an niederfrequenten Moden. Bei den übrigen in Tabelle 3 aufgeführten Molekülen sind solche Korrelationen jedoch nicht deutlich erkennbar.

Es scheint schwierig, die dokumentierten VET-Zeiten der Arene mit der chemischen Struktur in Zusammenhang zu bringen, dennoch ist anhand von Abbildung 11 ein interessanter Effekt festzustellen: Werden die Modellsysteme, wie vorangehend erläutert, in zwei Gruppen unterteilt (Benzol, Pyrazin, *p*-Difluorbenzol und Benzonitril, Toluol,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluorotoluol), so wird deutlich, dass ausschließlich eine Substitution direkt am aromatischen Ring den intermolekularen VET-Prozess signifikant beeinflusst. Die Seitenkette ist offenbar weitgehend unbeteiligt am intermolekularen Energietransfer, der somit von den niederfrequentesten Moden des aromatischen Rings dominiert wird. Ausschließlich Substitutionen am Ring scheinen diese Moden und damit auch den VET-Prozess zu beeinflussen. Diese Beobachtung könnte dazu beitragen, die dynamischen Aspekte und die Effizienzen von Einzelstößen in Lösung zu verstehen.

#### 2.4. Theoretische Ansätze zur Beschreibung von IVR und VET in Lösung

Trotz intensiver Forschung existiert gegenwärtig kein allgemein etablierter Ansatz zur theoretischen Behandlung von IVR-Prozessen in Lösung.<sup>[96,102,106–112]</sup> Dank jüngster Entwicklungen ist es mittlerweile allerdings möglich, Moleküldynamiksimulationen von mehratomigen Systemen zur Interpretation der experimentellen Daten heranzuziehen.<sup>[96]</sup> Trotz der rasanten Entwicklung der verfügbaren Rechenleistung bleibt jedoch der Aufwand für solche Rechnungen hoch, sodass sie keineswegs als allgemeiner Standard angesehen werden können. Darüber hinaus sind die inter- und intramolekularen Potentiale nicht gut bekannt, was zu weiteren Fehlern und Unsicherheiten der berechneten Ergebnisse beiträgt. Vor diesem Hintergrund führte uns der experimentelle Befund, dass Mechanismen des IVR in isolierten Molekülen zumindest teilweise in Lösung überleben,<sup>[113]</sup> zur Anwendung eines Modells, das ursprünglich zur Beschreibung von IVR in der Gasphase entwickelt worden war. Dieser Ansatz erwies sich als geeignet, IVR von Molekülen in schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln zu modellieren und teilweise vorherzusagen. In Abschnitt 2.2 haben wir ein einfaches Modell („low-order coupling model“) zur Interpretation der beobachteten Zeitkonstanten herangezogen. Hierauf aufbauend entwickelten wir kürzlich ein detailliertes Modell für IVR in schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln, dem zufolge IVR als Energiediffusion im Raum der Quantenzahlen der Normalmoden (QNS, „quantum number space“) beschrieben wird. Grundlage hierfür bilden Arbeiten von Wolynes et al.<sup>[114–116]</sup> und Gruebele et al.<sup>[117–120]</sup> in denen ein ähnlicher Ansatz für IVR in der Gasphase vorgeschlagen wird. Abbildung 12 zeigt den QNS-Raum für ein dreiatomiges Molekül. Im einfachsten Fall wird der Raum von den Normalmoden des Moleküls aufgespannt.<sup>[117]</sup> In einer Basis mit  $N$  Schwingungsfreiheitsgraden



**Abbildung 12.** Schematische Darstellung des Quantenzahl-Raums, der im einfachsten Fall von den Normalschwingungen aufgespannt wird, für ein dreiatomiges Molekül. Eingezeichnet ist der erste Schritt einer Relaxation eines fiktiven Obertons an der Kante des Raumes innerhalb der isoenergetischen Schale des Moleküls. Der Grundzustand befindet sich im Ursprung des Koordinatensystems.

kann jeder Zustand des Moleküls im kartesischen Gitter des QNS als Punkt dargestellt werden, wobei der Schwingungsgrundzustand jeweils dem Ursprung zugeordnet wird. Reine Obertöne bilden Randzustände („edge states“), denen weniger Kopplungsmöglichkeiten zur Verfügung stehen als den wesentlich zahlreicheren Kombinationstönen, d. h. inneren Zuständen („interior states“).<sup>[117]</sup> Isoenergetische Zustände bilden eine Fläche im QNS-Raum (entsprechend dem Dreieck in Abbildung 12). Benachbarte Zustände („Endzustände“) mit Wellenfunktionen ähnlicher Knotenstruktur zeichnen sich durch eine kleine Summe  $\Delta n$  der Differenzen in allen Schwingungsquantenzahlen (Ausgangs- und Endzustand) aus [Gl. (3)].

$$\Delta n = \sum_i \Delta v_i \quad (3)$$

Es ist unmittelbar ersichtlich, unter welchen Bedingungen Schwingungszustände stark koppeln: Entscheidend ist ein kurzer Verbindungsvektor im QNS-Raum, wobei die größten Komponenten dieses Vektors entlang der Achsen mit den kleinsten Schwingungsfrequenzen auftreten (Abbildung 12). Auch wird in dieser Darstellung deutlich, dass die Struktur des QNS-Raums unmittelbar den IVR-Prozess beeinflusst. Zum Zeitpunkt  $t=0$  kann ein Einzelzustand oder eine Superposition von Zuständen im QNS-Raum präpariert werden. Die Evolution dieses „Wellenpakets“ (= kohärente Überlagerung von Zuständen) in der Zeitdomäne spiegelt sich in der Zeitabhängigkeit der Koeffizienten  $c_i$  jedes Zustands wider. Gleichung (4) liefert einen Ausdruck für

$$k_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\lambda}{4} |V_0|^2 e^{-\gamma|\Delta n_{ij}|} e^{-\lambda|\Delta E_{ij}|} \quad (4)$$

zustandsspezifische Zeitkonstanten der Evolution von Populationen in einzelnen Zuständen ( $\Delta E_{ij}$ : Energiedifferenz zwischen den betrachteten Zuständen  $i$  und  $j$ ,  $\gamma$  und  $\lambda$ : „Abklingparameter“,  $V_0$ : charakteristisches Kopplungsma-

trixelement (a priori nicht bekannt), das entsprechend der Gleichung skaliert wird),<sup>[114]</sup>

Eine Summation von  $k_{ij}$  im Energiebereich  $\Delta E = E \pm \delta$  mit  $\delta = 2/\lambda$  liefert einen Ausdruck, der Fermis Goldenen Regel ähnelt [Gl. (5)].

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V_0|^2 \rho_{\text{loc}} \quad (5)$$

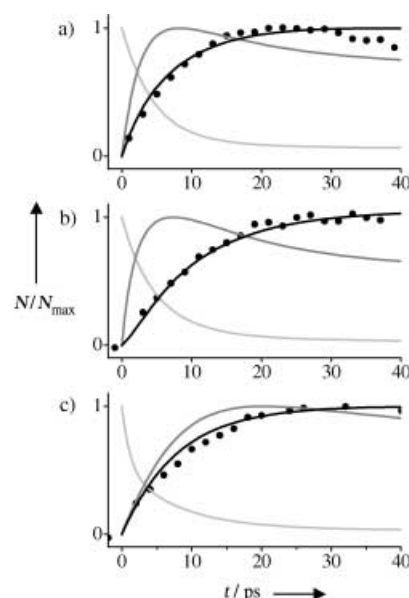
Dies impliziert eine lokale Zustandsdichte  $\rho_{\text{loc}}$ , die erheblich kleiner ist als die Gesamtzustandsdichte  $\rho$  und den intramolekularen Energietransfer limitiert. Ein solcher Ansatz wurde bereits von Wolynes und Schofield diskutiert.<sup>[114]</sup> Eine Propagation der Besetzungsverteilung im QNS wird durch die Lösung der Mastergleichung (6) ausgeführt ( $K$  sei die Matrix von  $k_{ij}$  im relevanten Energiebereich).

$$\dot{N} = K N \quad (6)$$

Hierbei werden alle Zustände innerhalb eines Energieintervalls  $\Delta \varepsilon$  um den Anfangszustand berücksichtigt. Dieses Intervall sollte hinreichend groß für das zu behandelnde Problem und dennoch bei akzeptablem Rechenaufwand handhabbar sein. Die zeitliche Entwicklung der Besetzungsverteilung im QNS kann jeweils auf die Normalmoden zurückprojiziert und mit modenselektiven Messungen verglichen werden. Ähnliche Ansätze zur Beschreibung des IVR in isolierten Molekülen nutzen SUR („shifted update rotation“)-Propagatoren.<sup>[118]</sup> Grundlage für das oben beschriebene Modell bildet die Annahme, dass der Einfluss des schwach wechselwirkenden Lösungsmittels in der Größe  $|V_0|^2$  enthalten ist. Da Experimente in einer Reihe von Lösungsmitteln nur geringfügige Änderungen der IVR-Zeitskalen zeigten, ist es gerechtfertigt, ein ähnliches  $|V_0|^2$  für unterschiedliche Modellsysteme in ähnlichen Lösungsmitteln anzunehmen. Die Anpassparameter  $|V_0|^2$ ,  $\lambda$  und  $\gamma$  scheinen für unterschiedliche Moleküle in derselben Größenordnung zu liegen. Abbildung 13 zeigt unsere Simulationen für unterschiedliche Anregungszustände von  $\text{CH}_2\text{I}_2$ . Es ist bemerkenswert, dass der Parametersatz von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  nahezu übernommen werden konnte (Tabelle 4), um die gesamte Relaxationskaskade von  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  in Chloroform, die experimentell von Dlott et al.<sup>[30]</sup> moden- und zeitaufgelöst verfolgt wurde, quantitativ und ohne zusätzliche Annahmen zu modellieren.

Unsere aktuellen Studien an anderen Modellsystemen und Lösungsmitteln bestätigen, dass mithilfe des hier vorgestellten statistischen und zugleich zustandsaufgelösten Modells semiquantitativ, zumindest jedoch qualitativ ein Großteil der verfügbaren Daten erklärt werden kann.<sup>[30]</sup>

Während sich die theoretische Behandlung der IVR in Lösung noch in den Anfängen befindet, präsentiert sich die Situation für die theoretische Behandlung des VET etwas besser. Der Landau-Teller-Ansatz setzt den VET-Prozess eines Moleküls in einem Lösungsmittel direkt in Beziehung mit der frequenzabhängigen Reibung  $\xi(\omega)$  des Lösungsmittels bei der Oszillatorfrequenz  $\omega$ . Diese folgt aus der zeitlichen Autokorrelation derjenigen Lösungsmittelkräfte, die auf die Schwingung des Solvats wirken.<sup>[46,106,107,111,112,121]</sup> Im Allgemeinen weist  $\xi(\omega)$  ein Maximum bei niedrigen Fre-



**Abbildung 13.** Simulation experimenteller Zeitprofile (●) für  $\text{CH}_2\text{I}_2$  mit Hilfe des einfachen IVR-Modells (siehe Text) für unterschiedliche Anregungswellenlängen: a)  $\lambda_{\text{pump}} = 1700 \text{ nm}$ , b)  $\lambda_{\text{pump}} = 2275 \text{ nm}$ , c)  $\lambda_{\text{pump}} = 2450 \text{ nm}$ . Farbschlüssel: a) hellgrau:  $\text{CH}_2$ -s-stretch, dunkelgrau:  $\text{CH}_2$ -wag, schwarz:  $\text{Cl}_2$ -a-stretch; b) hellgrau:  $\text{CH}_2$ -s-stretch, dunkelgrau:  $\text{CH}_2$ -wag, schwarz:  $\text{Cl}_2$ -a-stretch; c) hellgrau:  $\text{CH}_2$ -s-stretch, dunkelgrau:  $\text{CH}_2$ -scissor, schwarz:  $\text{Cl}_2$ -a-stretch. Verglichen werden sollte die Dynamik der Franck-Condon-aktiven antisymmetrischen  $\text{Cl}_2$ -Stretkschwingung ( $\text{Cl}_2$ -a-stretch) mit den Absorbanz-Zeit-Profilen.

**Tabelle 4:** Parameter des einfachen IVR-Modells, das IVR als Energiediffusion im QNS-Raum beschreibt.

|   | $V_0 [\text{cm}^{-1}]$ | $\gamma$ | $\lambda [\text{cm}]$ |
|---|------------------------|----------|-----------------------|
| $\text{CH}_2\text{I}_2$                                       |                        |          |                       |
| $2\nu_1 1\nu_2$ ( $\lambda_{\text{pump}} = 1700 \text{ nm}$ ) | 12                     | 2        | 0.16                  |
| $1\nu_1 1\nu_3$ ( $\lambda_{\text{pump}} = 2275 \text{ nm}$ ) | 10                     | 2        | 0.16                  |
| $1\nu_2 1\nu_4$ ( $\lambda_{\text{pump}} = 2450 \text{ nm}$ ) | 10                     | 2        | 0.16                  |
| $\text{CH}_3\text{NO}_2^{[30]}$                               |                        |          |                       |
| $1\nu_3$  | 6                      | 2        | 0.3                   |

quenzen auf und nimmt mit zunehmendem  $\omega$  exponentiell ab, sodass die niederfrequenteste Mode des Solvats den VET dominiert.<sup>[111,122]</sup> Zugleich werden jedoch solche Übergänge bevorzugt ablaufen, die einerseits mit einer geringen Änderung der Quantenzahlen einhergehen und bei denen andererseits nur wenige Schwingungsquanten des Lösungsmittels angeregt werden – also Übergänge niedriger Ordnung. Dieses Wechselspiel zwischen der Ordnung der Übergänge und der zu überwindenden Energielücke ist ausschlaggebend für einen effektiven VET. Den Hauptbeitrag hierzu leistet  $\xi(\omega)$  bei Frequenzen oberhalb des Energiebereiches der kollektiven Moden des Lösungsmittels, d.h.  $\omega > 100 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[69,123,124]</sup>  $\xi(\omega)$  ist dabei durch Gleichung (7) definiert. Hierbei ist  $C(t)$

$$\xi(\omega) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} C(t) \quad (7)$$

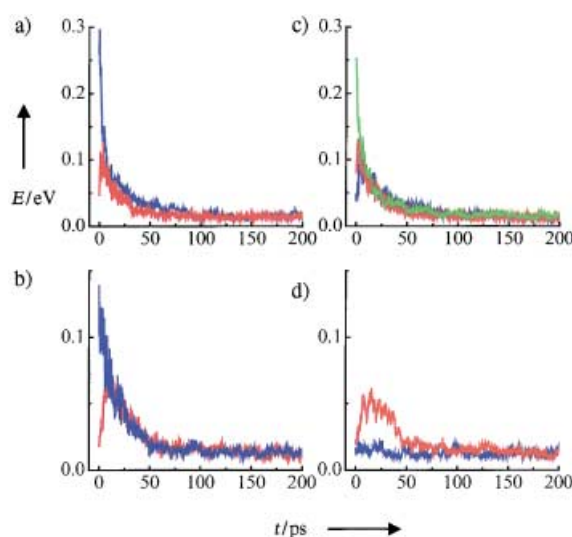
proportional zur Kraftautokorrelationsfunktion, und  $\text{Re}$  steht für Realteil. Klassische MD-Simulationen auf Grundlage von Modellpotentialen bieten einen Zugang zu dieser Größe. Für die Geschwindigkeitskonstante des VET aus einem zweiatomigen Molekül leiteten Hochstrasser et al.<sup>[46]</sup> den Ausdruck (8) her ( $\beta = 1/k_B T$ ;  $\mu$  = reduzierte Masse).

$$k_{\text{VET}} = \frac{2 \tanh(\beta \hbar \omega / 2)}{\mu \beta \hbar \omega} \xi(\omega) \quad (8)$$

Diese Größe kann – prinzipiell – auch für mehratomige Moleküle ebenfalls aus MD-Rechnungen erhalten werden, was zumindest die Abschätzung von VET-Zeiten in Lösung zulässt. Bislang beschränkten sich solche Studien hauptsächlich auf sehr einfache Modellsysteme, z. B. zweiatomige Moleküle oder das „Modell der atmenden Kugel“.<sup>[46,112]</sup> Darüber hinaus sollten MD-Rechnungen jedoch auch für IVR- und VET-Prozesse mehratomiger Moleküle in Lösung anwendbar sein. Kürzlich wurden vollständige MD-Simulationen des VET von Azulen in überkritischen Fluiden und in Lösung<sup>[122–124]</sup> sowie zu VET und IVR von Diiodmethan in Lösung beschrieben.<sup>[96]</sup> Letztgenannte Studie begleitete unsere Experimente zum intra- und intermolekularen Schwingungsenergietransfer von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  in Lösung. Die theoretischen Grundlagen sind ausführlich dokumentiert.<sup>[96,123,124]</sup> In direkten MD-Simulationen konnten experimentelle Observablen, d. h. der charakteristische Energietransfer in und aus den FC-aktiven  $\text{Cl}_2$ -Streckschwingungen, reproduziert werden. Ein wichtiges Ergebnis der Arbeiten von Kaeb et al. lautet, dass die Anregungsenergie hauptsächlich über die niederfrequenteste C-H-Mode (die  $\text{CH}_2$ -Pendelschwingung) an das Lösungsmittel abgegeben wird, während die Schwingung mit der niedrigsten Frequenz (die  $\text{Cl}_2$ -Knickschwingung) nicht an der Energieumverteilung beteiligt ist und auf der Zeitskala dieser Prozesse auch nicht signifikant populiert wird. Abbildung 14 zeigt die zeitliche Entwicklung der Anregung der einzelnen Freiheitsgrade im Diiodmethan.<sup>[96]</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass im Experiment nur die  $\text{Cl}_2$ -Streckschwingung beobachtet wird. In Abbildung 14d ist daher die Mode  $\nu_9$  (rot) mit den Messungen aus Abbildung 4 zu vergleichen. Dieser mögliche Einblick in die Mechanismen von IVR und VET ist ein großer Vorzug solcher Studien. Dennoch ist zu beachten, dass die absoluten Zeitskalen weiterhin um einen Faktor 2–3 von den experimentellen Daten abweichen. Prinzipiell könnte diese Diskrepanz durch eine Anpassung der intra- und intermolekularen Modellpotentiale behoben werden. Die Wahl dieser Potentiale ist jedoch keineswegs trivial oder eindeutig und stellt ein inhärentes Problem dieser Methodik dar.

### 3. Ultraschnelle Dissoziation in Lösung: photoinduzierte Decarboxylierung organischer Peroxide

Große aromatische Peroxyverbindungen sind nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch für die Polymerproduktion, in der sie als radikalische Polymerisationsstarter Verwendung finden, von erheblichem Interesse.<sup>[125–127]</sup>

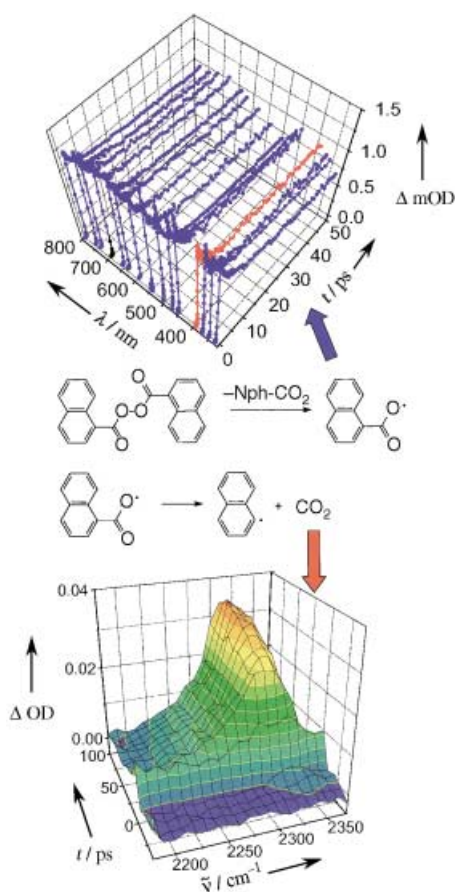


**Abbildung 14.** Zeitabhängige kinetische Energie von Normalmoden von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  in Chloroform aus klassischen Moleküldynamikrechnungen.<sup>[96]</sup> a) blau:  $\nu_6$  ( $\text{CH}_2$ -a-stretch), rot:  $\nu_7$  ( $\text{CH}_2$ -rock); b) rot:  $\nu_3$  ( $\text{Cl}_2$ -s-stretch), blau:  $\nu_8$  ( $\text{CH}_2$ -wag); c) grün:  $\nu_1$  ( $\text{CH}_2$ -s-stretch), rot:  $\nu_2$  ( $\text{CH}_2$ -bend), blau:  $\nu_5$  ( $\text{CH}_2$ -twist); d) blau:  $\nu_4$  ( $\text{Cl}_2$ -bend), rot:  $\nu_9$  ( $\text{Cl}_2$ -a-stretch).

Eine besondere Bedeutung kommt den Dissoziationsmechanismen von Initiatoren zu, die unmittelbar oder verzögert  $\text{CO}_2$  freisetzen und daher mit zeitabhängigen Konzentrationen von Initiatoren mit Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Radikalzentrum verknüpft sind.<sup>[11,128]</sup> In der Literatur existiert eine große Zahl an Veröffentlichungen zum thermischen Zerfall organischer Peroxide.<sup>[11,126,128]</sup> Bis vor kurzem wurde der photochemisch induzierte Zerfall von Peroxiden jedoch fast ausschließlich im Nano- und Mikrosekundenbereich mit Blitzlichtphotolyse und Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren oder EPR-Spektroskopie untersucht.<sup>[129–131]</sup> Diese Studien konnten die prinzipiellen Reaktionskanäle und einige strukturelle Aspekte des Peroxidzerfalls aufklären, jedoch blieben die mechanistischen Details der Photodissoziation bisher weitestgehend unverstanden.<sup>[131,132]</sup> Während kurzlebige Spezies in ersten ps-Untersuchungen detektiert wurden,<sup>[133,134]</sup> ist die Bildung und nachfolgende Abkühlung des schwingungsheißen  $\text{CO}_2$  in Lösung kürzlich mit IR-Spektroskopie im ps-Zeitbereich beobachtet worden.<sup>[9–11]</sup> Diese Studien haben herausgestellt, dass eine weitere Verbesserung der Zeitauflösung nötig ist, da viele der Peroxide auf einer noch kürzeren Zeitskala zerfallen. Erst kürzlich wurde eine Studie mit fs-Zeitauflösung zur Decarboxylierung von Carbonyloxyradikalen, die auch als Intermediate beim Zerfall von Peroxiden entstehen, veröffentlicht.<sup>[135]</sup> Die Fülle an experimentellen Daten zum thermischen und photochemischen Zerfall von Peroxiden hat jedoch bislang kein Modell hervorgebracht, das die Abhängigkeit der Dissoziationsdynamik von der Struktur, der inneren Energie und der molekularen Umgebung zufriedenstellend beschreiben könnte.<sup>[11,128]</sup>

### 3.1. Direkte Beobachtung primärer und sekundärer Bindungsbrüche, transienter Intermediate und Produkte: experimentelle Methode

Wie in Abbildung 15 schematisch für den Zerfall von Di(1-naphthoyl)peroxid (DNPO) als Modellsystem dargestellt, können die Lebensdauern transienter Intermediate wie der Naphthoxyloxyradikale und die Bildung der Produkte mithilfe der fs-Absorptionsspektroskopie beobachtet werden. In diesem speziellen Fall zeigen die intermediären Aroyloxyradikale eine starke Absorbanz im sichtbaren Spektralbereich und lassen sich mit fs-Vis-Absorptionsspektroskopie nachweisen (siehe Abbildung 15, oben). Entsprechend kann die Bildung des Produktes  $\text{CO}_2$  sowie die Abkühlung von schwingungsheiß gebildetem  $\text{CO}_2$ , die eine Verschmälerung und Verschiebung der IR-Spektren der  $\nu_3$ -Mode bewirkt, mit transients IR-Spektroskopie bei  $4.3 \mu\text{m}$  verfolgt werden (Abbildung 15, unten).<sup>[10]</sup> Es ist anzumerken, dass in diesem speziellen Fall die Absorption des zweiten Fragments (Naphthyl) von der Absorption des Muttermoleküls überlagert und daher nicht detektierbar ist. Bei anderen Peroxiden (siehe Beispiele weiter unten) ist das Produkt anhand einer ausge-



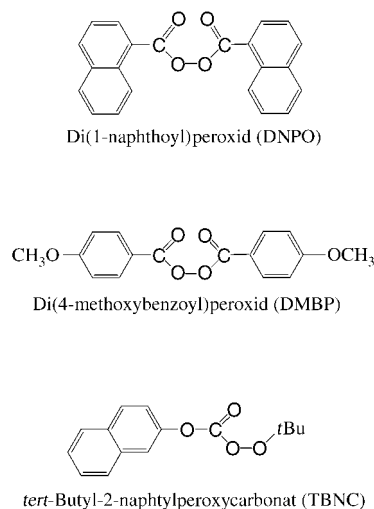
**Abbildung 15.** Schematische Darstellung der Decarboxylierung von Di(1-naphthoyl)peroxid bei 266 nm. Oben: zeit aufgelöste Kurven (Differenz in optischer Dichte) des 1-Naphthoxyloxyradikals zwischen 300 und 800 nm. Unten: transiente Spektren von „heißem“  $\text{CO}_2$  bei  $2340 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion der Zeit.<sup>[10]</sup> Konzentrations-Zeit-Profile wurden durch Integration über die gesamte  $\nu_3$ -Bande von  $\text{CO}_2$  erhalten.

prägten Rotverschiebung nachweisbar. Leider kann die „einfache“ Decarboxylierung der Peroxide in Lösung von einigen Konkurrenzprozessen wie intermolekularem VET oder Solvation begleitet werden. Darüber hinaus überlappen oftmals die Absorptionsspektren von Muttermolekülen, Intermediaten und Produkten, wodurch die Aufschlüsselung einzelner Beiträge sehr anspruchsvoll wird. Daher ist es wichtig, durch das Abstimmen der Probewellenlänge über einen weiten Spektralbereich Regionen zu finden, die frei von unerwünschten anderen Absorptionen sind.

Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus für zeitaufgelöste Studien des Peroxidzerfalls ist in der Literatur zu finden.<sup>[136,137]</sup> Die Pumpwellenlänge wurde bei diesen Experimenten zwischen 250 und 300 nm auf eine breite Absorption des elektronischen  $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ -Übergangs der Peroxide abgestimmt und die Probewellenlänge zwischen 290 und 1000 nm variiert. Beide Laserpulse wurden schwach fokussiert ( $f=200 \text{ mm}$ ) und zeitlich und räumlich in nahezu kollinear Pump-Probe-Geometrie ( $5^\circ$ ) in einer Durchflussküvette (0.1–0.2 mm Schichtdicke) überlagert. Die Polarisation der Pulse wurde im Experiment auf den magischen Winkel eingestellt. Transiente Absorptionsdifferenzen wurden bei einer Wiederholrate von 1 kHz aufgenommen. Der Versuchsaufbau zur transienten IR-Absorptionsspektroskopie mit ps-Zeitauflösung wurde kürzlich in Lit. [11,138] beschrieben.

### 3.2. Zeitaufgelöste Untersuchung der Decarboxylierung organischer Peroxide in Lösung

In den vergangenen zwei Jahren haben wir eine Vielzahl an Peroxiden sehr unterschiedlicher Struktur untersucht. Im vorliegenden Aufsatz kann nur eine begrenzte Anzahl von Molekülen hervorgehoben werden (Abbildung 16), die als anschauliche Beispiele für die generell beobachteten Trends und Charakteristika dienen sollen. Zu einer Gruppe von Peroxiden, die ausführlich untersucht, aber nicht notwendigerweise gut verstanden ist,<sup>[11]</sup> gehören die beiden Diaroylper-

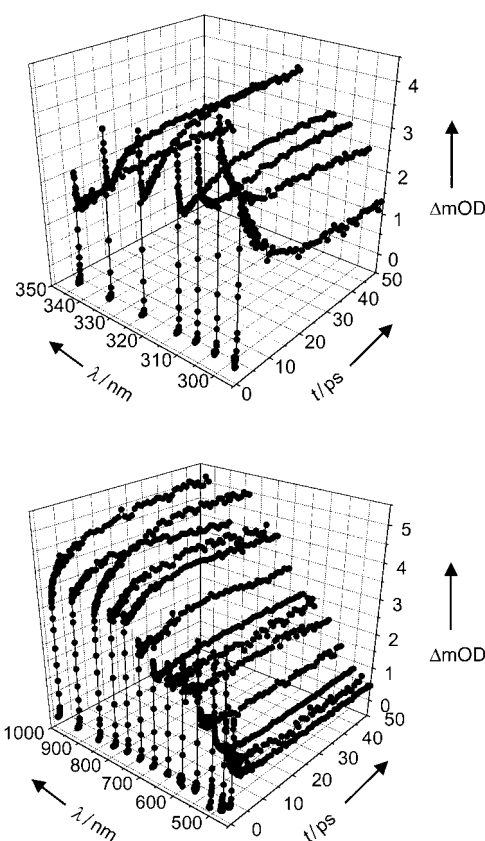


**Abbildung 16.** Ausgewählte Peroxide.

oxide DNPO und DMBP, die bislang mit fs-Spektroskopie nicht erforscht wurden. Die dritte Verbindung in Abbildung 16 ist ein *tert*-Butylarylperoxycarbonat der allgemeinen Formel  $R^1-X-C(O)-O-O-R^2$  ( $X=O$ ,  $R^1$  = aromatischer Ring,  $R^2$  = *tert*-Butyl-Gruppe).<sup>[11]</sup> Alle hier berücksichtigten Modellsysteme wurden zwischen 250 und 300 nm ( $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang) angeregt und zwischen 290 und 1000 nm abgetastet.

Einen Überblick über transiente Absorptionsspektren nach Photolyse von DNPO in Propylencarbonat gibt Abbildung 15. Die 3D-Grafik (oben) enthält zeitaufgelöste Messungen (optische Dichte gegen die Zeit) für das intermediäre 1-Naphthoxyradikal bei unterschiedlichen Probewellenlängen. Eine charakteristische Eigenschaft der Transienten ist der schnelle Anstieg und das nachfolgende langsamere Abklingen der Absorption, ein Verlauf, den wir der schnellen Bildung von „heißen“ Naphthoxyradikalen (in der Photolyse des Peroxids) und ihrer Decarboxylierung in Konkurrenz zur Schwingungsabkühlung auf einer ps-Zeitskala zuordnen. Das Abklingen der Absorption korreliert gut mit der Zeitskala der  $CO_2$ -Bildung.<sup>[136]</sup> Das scheinbare „Endniveau“ („Offset“) in den Zeitprofilen auf kurzer Zeitskala ist auf die deutlich langsamere thermische Reaktion auf einer sehr viel längeren Zeitskala zurückzuführen. Bei längeren Verzögerungszeiten können zwei breite Absorptionsbanden identifiziert werden, die sich dem von Tateno und Mitarbeitern gemessenen Absorptionsspektrum des intermediären 1-Naphthoxyradikals<sup>[139]</sup> zuordnen lassen. Eine detaillierte Analyse der Daten hat gezeigt, dass bei etwa 390 und 620 nm nahezu ideale Wellenlängenbereiche für eine genaue und ungestörte Beobachtung der Intermediate vorliegen.<sup>[136]</sup> Transiente Spektren zwischen 290 und 1000 nm, die vorhandene dominante spektrale Veränderungen aufgrund von Solvation und VET zeigen, waren hilfreich bei der Identifizierung dieser idealen spektralen Bereiche.<sup>[137]</sup>

Transiente Absorbanz-Zeit-Profile im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 1000 nm zum Zerfall von DMBP in Propylencarbonat nach Anregung bei 266 nm sind in Abbildung 17 dargestellt. Anders als bei DNPO sind deutliche Unterschiede zwischen den Transienten zu erkennen, und die Wellenlängenabhängigkeit der Transienten ist offensichtlich deutlich komplexer. Jedoch kann auch in diesem Fall der schnelle Anstieg und das langsamere Abklingen in den Absorbanz-Zeit-Profilen vorwiegend der schnellen Bildung und dem nachfolgenden Zerfall des intermediären Radikals (4-Methoxybenzoyloxy) zugeordnet werden. Eine langsame Zunahme der Absorbanz hingegen, deren Zeitkonstante mit dem Zerfall des Methoxybenzoyloxyradikals korreliert, kann der Bildung des Produktes, des Methoxyphenylradikals, zugewiesen werden. Die Absorbanzen bei längeren Verzögerungszeiten stimmen wiederum gut mit dem von Misawa et al. gemessenen Spektrum nach Blitzlichtphotolyse von DMBP bei 308 nm überein.<sup>[140]</sup> Es ist offensichtlich, dass die Absorbanz-Zeit-Profile bei unterschiedlichen Wellenlängen eine Überlagerung transientser Spektren unterschiedlicher Spezies sind. In diesem speziellen Fall ist der spektrale Bereich, in dem die sequenzielle Dissoziationsreaktion beobachtbar ist, relativ schmal und liegt zwischen 450 und 550 nm. Gleichmaßen kann die Produktbildung am besten bei 320 nm

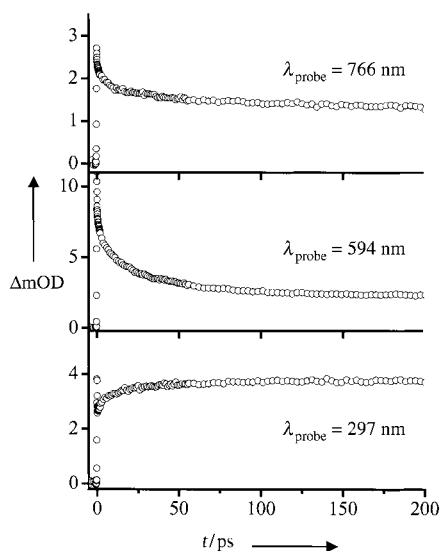


**Abbildung 17.** Photolyse von DMBP bei 266 nm in Propylencarbonat: zeitaufgelöste Kurven (Differenz in optischer Dichte) im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1000 nm. Die unterschiedliche Charakteristik der Kurven bei unterschiedlichen Probewellenlängen tritt deutlich hervor.

und 830 nm verfolgt werden. Die Produktbildung korreliert bei diesen Wellenlängen mit dem Abklingen des Signals bei 450 nm oder 500 nm, den bevorzugten Wellenlängen für die Beobachtung des Intermediats. Die relativ schwache Absorption im 500-nm-Bereich kann daher allein dem Methoxybenzoyloxyradikal zugewiesen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem von Oishi et al. gemessenen Spektrum und den angegebenen Absorptionskoeffizienten.<sup>[141]</sup>

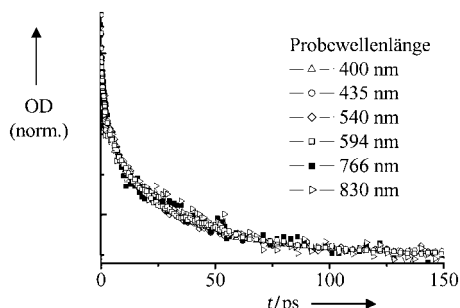
Als dritte Verbindung soll in diesem Zusammenhang das *tert*-Butyl-2-naphthylperoxycarbonat (TBNC) vorgestellt werden. Im Wellenlängenbereich oberhalb von 400 nm ist ein unmittelbarer Anstieg in weniger als einer Picosekunde und ein Abklingen im ps-Zeitbereich zu beobachten; die Absorption wird vorwiegend dem 2-Naphthyloxy-carbonyloxyradikal zugeordnet.<sup>[129]</sup> Typische experimentelle Kurven bei Probewellenlängen von 594 nm und 766 nm sind in Abbildung 18 dargestellt. Eine Messung bei 297 nm zeigt die vorwiegende Absorption des 2-Naphthyloxy-Produktradikals,<sup>[142]</sup> dessen Entstehung auf einer ähnlichen Zeitskala verläuft wie der Zerfall des Intermediatradikals. Bemerkenswert und zudem sehr überzeugend ist die, abgesehen von Amplitudenvariationen, exakte Übereinstimmung aller Transienten bei Wellenlängen oberhalb von 400 nm. Ein Vergleich der normierten Daten verdeutlicht, dass die abnehmende Absorption des intermediären 2-Naphthyloxy-



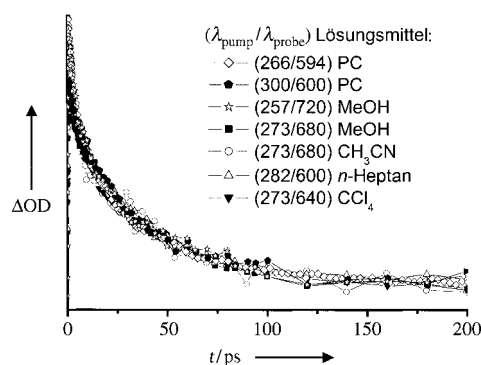


**Abbildung 18.** Photolyse von TBNC bei 266 nm in Propylencarbonat: transiente Absorbanz als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Probewellenlängen.

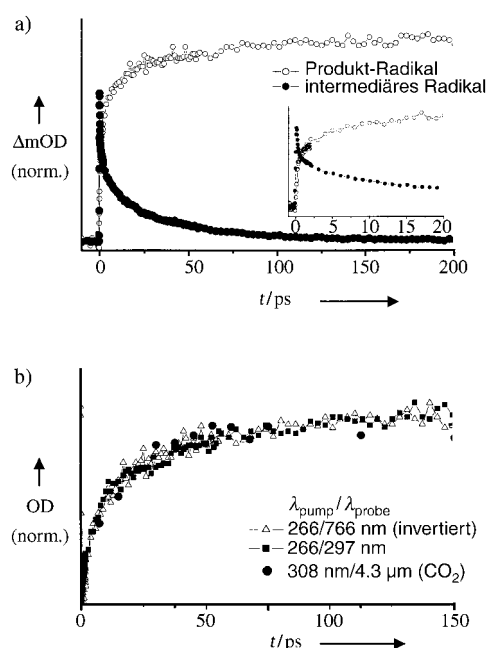
carbonyloxyradikals bei Wellenlängen zwischen 400 und 830 nm identisch verläuft (Abbildung 19), ein Verhalten, das bei einer (kinetisch) ungestörten Beobachtung des Intermediatradikals erwartet wird. In Abbildung 20 ist das Abklingen der Absorbanz aus Experimenten bei leicht variierenden Anregungswellenlängen und in einer Anzahl von Lösungsmitteln überlagert. Die Übereinstimmung des kinetischen Verhaltens ist eindrucksvoll und lässt eine geringe Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und den Eigenschaften des Lösungsmittels vermuten. Abschließend sind in Abbildung 21 a experimentelle Daten bei Probewellenlängen von 297 nm (○) und 766 nm (●) dargestellt, wobei eine auf die Bildung des Produktes zurückzuführende Absorbanz bei 766 nm bereits subtrahiert wurde. Beide Kurven sind komplementär und zeigen den Zerfall des Intermediats sowie die Bildung des Produktes auf der gleichen Zeitskala. Wie aus dem Einschub in Abbildung 21 a hervorgeht, wird etwa die Hälfte des Produktes in weniger als einer Picosekunde gebildet, während die andere Hälfte auf einer ps-Zeitskala langsamer entsteht. Der Ursprung dieser „unmittelbaren“ und „verzögerten“ CO<sub>2</sub>-Bildung wird in Abschnitt 3.3 diskutiert.



**Abbildung 19.** Photolyse von TBNC bei 266 nm in Propylencarbonat: transiente Absorbanzdifferenzen (normiert, siehe Text) des 2-Naphthylcarbonyloxyradikals als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Probewellenlängen.



**Abbildung 20.** Photolyse von TBNC bei Wellenlängen zwischen 250 und 300 nm: transiente Absorbanzdifferenzen (normiert, siehe Text) des 2-Naphthylcarbonyloxyradikals als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Probewellenlängen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln (PC = Propylencarbonat). Pump- und Probewellenlängen sind in der Legende angegeben.



**Abbildung 21.** a) Photolyse von TBNC bei 266 nm in Propylencarbonat: transiente Absorbanzdifferenzen des 2-Naphthylcarbonyloxyradikals bei 766 nm (ausgefüllte Kreise) und des 2-Naphthylcarbonyloxyradikals bei 297 nm (offene Kreise). b) Überlagerung von Zerfall des Intermediats (invertiert), Produktbildung und CO<sub>2</sub>-Bildung aus verschiedenen Experimenten. Δ: 2-Naphthylcarbonyloxyradikal (invertiert), ■: 2-Naphthylcarbonyloxyradikal (Produkt), ●: Verlauf der CO<sub>2</sub>-Bildung (Produkt), bestimmt durch die integrierte Absorbanz bei 4.3 μm.<sup>[9]</sup>

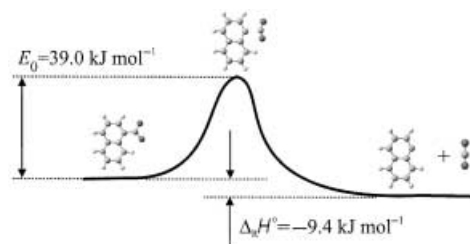
Die Überlagerung der normierten Messungen in Abbildung 21 b belegt, dass die Zeitkonstanten für den Zerfall des Intermediats und die Bildung des Produktes (■) in Abbildung 21 a innerhalb des experimentellen Fehlers gleich sind (das Signal des Intermediatzersfalls wurde invertiert (▲)). Ebenfalls enthalten sind Daten aus einem Experiment, in dem das entstehende CO<sub>2</sub>-Produkt (●) als Funktion der Zeit nach Anregung von TBNC bei 308 nm nachgewiesen wurde. Die Werte wurden aus der zeitaufgelösten integrierten Absorbanz der ν<sub>3</sub>-Bande von CO<sub>2</sub> bei 4.3 μm (siehe Abbil-

dung 15) erhalten.<sup>[9]</sup> Die einwandfreie Überlagerung dokumentiert überzeugend, dass die unterschiedlichen spektroskopischen Techniken komplementäre Informationen liefern.

### 3.3. Quantitatives Modell des sequenziellen Zerfalls von Peroxiden durch quantenchemische Rechnungen und kinetische Modellierung

Eine rigorose theoretische Behandlung chemischer Umwandlungen in Lösung ist noch immer eine große Herausforderung.<sup>[45,46]</sup> Bei der Entwicklung und dem Einsatz von Modellen sind stets weitreichende Näherungen und Annahmen zu den betrachteten Prozessen nötig. Die wichtigsten Aspekte der von uns gewählten Vorgehensweise sind im Folgenden zusammengefasst: Zunächst ist bekannt, dass die Absorption eines Photons der Wellenlänge 266 nm das Peroxid in den repulsiven  $S_1$ -Zustand anregt.<sup>[143]</sup> Eine konzentrierte Eliminierung von  $\text{CO}_2$  (d.h. die simultane Dissoziation sehr unterschiedlicher Bindungen) ist relativ unwahrscheinlich, sodass eine schnelle sequenzielle Dissoziation beim Zerfall organischer Peroxide eher die Regel als die Ausnahme bildet.<sup>[144]</sup> Wir nehmen des Weiteren einen schnellen Zerfall des Peroxids vermutlich innerhalb einer Schwingungsperiode an, wobei schwingungsheiße intermediäre Radikale in ihrem Grundzustand  $\tilde{X}$  und ihrem zweiten elektronisch angeregten Zustand  $\tilde{B}$  (sowie ein weiteres heißes Fragment) gebildet werden können. Zur Vereinfachung verwenden wir hier jeweils den trivialen Ausdruck  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$  und  $\tilde{B}$  für den Grundzustand, den ersten sowie den zweiten elektronisch angeregten Zustand von Molekülen unterschiedlicher Symmetrieklassen (die korrekte Angabe der Symmetrierasse des zweiten angeregten Zustandes wäre z.B.  ${}^2A'$  für  $C_s$ - und  ${}^2A$  für  $C_1$ -Symmetrie). Da der  $\tilde{B}$ -Zustand der Radikale in der Regel mit den Grundzuständen der Endprodukte korreliert,<sup>[145]</sup> können Radikale aus diesem angeregten Zustand in einer schnellen barrierelosen Reaktion zu schwingungsangeregten Produkten reagieren. Im Unterschied hierzu korreliert der sehr niedrig liegende erste angeregte Zustand  $\tilde{A}$  üblicherweise nicht mit den Reaktionsprodukten in ihrem Grundzustand und bleibt daher unberücksichtigt. Die Energie des intermediären Radikals im angeregten  $\tilde{B}$ -Zustand kann über den optischen Übergang im nahen IR-Spektralbereich bestimmt werden. Tatsächlich nutzen wir den  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ -Übergang in unserem Experiment für den Nachweis der kurzlebigen Radikale.<sup>[145]</sup> Wir gehen davon aus, dass die Kopplung der Zustände in der höheren Energie-region sehr stark und der Reaktionskanal über den elektronisch angeregten Zustand des Radikals bei ausreichender Überschussenergie bevorzugt ist. Die Decarboxylierung aus dem angeregten Zustand des Intermediats führt schließlich zur Freisetzung von „heißem“  $\text{CO}_2$ , das experimentell an anderer Stelle beobachtet wurde.<sup>[9–11]</sup>

In vielen Diaroylperoxiden liegt allerdings der angeregte  $\tilde{B}$ -Zustand intermediärer Radikale energetisch zu hoch, um bei der Dissoziation der Peroxide bei 266 nm populiert zu werden. Folglich werden schwingungsheiße Intermediatradikale vorwiegend in ihrem Grundzustand gebildet. Diese haben dann eine deutlich verlängerte Lebensdauer und



**Abbildung 22.** Mit DFT berechnete Energetik (Barriere  $E_0$  und Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0$  (298 K)) des Zerfalls des 1-Naphthoyloxyradikals (aus der Photolyse von DNPO).

äquilibrieren und dissoziieren in einer statistischen unimolekularen Reaktion mit Barriere zu den Produkten. In Abbildung 22 ist diese Situation für DNPO und die entsprechende Reaktion intermediärer 1-Naphthoyloxyradikale auf ihrer Grundzustandspotentialfläche schematisch dargestellt. Diese Dissoziation kann mit der Theorie statischer unimolekularer Reaktionen quantitativ behandelt werden,<sup>[146]</sup> sofern die Barrierenhöhe und die Frequenzen der Startmoleküle sowie ihrer Übergangszustände aus quantenchemischen Rechnungen verfügbar sind. Im einfachsten Fall ist die Energie statistisch auf die Freiheitsgrade der Fragmente verteilt, und den Intermediaten und Produkten kann jeweils eine Temperatur zugewiesen werden. Schließlich erscheint es plausibel, dass die schwach wechselwirkenden Lösungsmittel, die in diesen Studien eingesetzt wurden, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Dynamik des Peroxidzerfalls haben. Damit können Energiewerte und Frequenzen der isolierten Moleküle direkt für die Auswertung herangezogen werden. Da dieser Ansatz zwar elegant, aber kühn ist, musste der geringe Einfluss des Lösungsmittels auf die Dynamik der Moleküle zuerst belegt werden. Dementsprechend wurde die Lösungsmittel- und Viskositätsabhängigkeit der Kinetik einiger Peroxide in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. Von einer geänderten Effizienz des intermolekularen Energietransfers abgesehen (siehe unten), war kein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels auf die Dissoziationsdynamik dieser Klasse von Molekülen zu beobachten. Offensichtlich ist im Unterschied zu anderen Reaktionen<sup>[8]</sup> das  $\text{CO}_2$ -Fragment zu klein, um eine merkliche Viskositätsabhängigkeit der Dissoziationsreaktion zeigen zu können. Zudem geben diese Messungen keinen Hinweis auf einen signifikanten Beitrag geminaler Rekombination.

Von diesen Überlegungen ausgehend können zeitaufgelöste Signale direkt simuliert und den experimentellen Daten gegenübergestellt werden. Die Vorgehensweise entspricht einer „Vorwärtsmodellierung“ der Messungen, d.h., es wird keine Anpassung von Parametern vorgenommen. Die kritischen Eingangsdaten für die Modellierung sind die Barrierenhöhe und die Frequenzen der Intermediatradikale in ihrem Grund- und Übergangszustand (des isolierten Systems). Die Energien, Strukturen und Frequenzen der Ausgangsmoleküle, Intermediate (und ihrer Übergangszustände) sowie der Produkte wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Durch Vergleich von DFT-Rechnungen zu den Radikalen  $\text{HCOO}\cdot$  und  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$  (B3LYP und B3PW91) mit Ergebnissen von Methoden auf

höherem Niveau (CASPT2/ANO und MP2) konnten Kieninger et al. nachweisen, dass DFT-Rechnungen für die untersuchten Moleküle gute Resultate liefern.<sup>[147]</sup> Dies bestätigen auch unsere Rechnungen zu dem deutlich größeren Benzoyloxyradikal, das beim Zerfall von Dibenzoylperoxid (Ph–C(O)O–O(O)C–Ph) entsteht.<sup>[137]</sup> Daher gehen wir davon aus, dass DFT-Rechnungen für die hier vorgestellten Zerfallsreaktionen von Peroxiden eine hinreichende Genauigkeit aufweisen.

Die mikrokanonische (statistische) spezifische Geschwindigkeitskonstante für ein Molekül, das über eine Barriere zu den Produkten reagiert, ist durch Gleichung (9) definiert ( $W^\#(E-E_0)$  = Zahl der energetisch erreichbaren Zustände im Übergangszustand,  $\rho(E)$  = Zustandsdichte bei der Energie  $E$ ).<sup>[146]</sup>

$$k(E) = \frac{W^\#(E-E_0)}{h\rho(E)} \quad (9)$$

Mit Barrierenhöhen von  $E_0 = 39.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $46.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabelle 5) sowie den Grund- und Übergangszustandsfrequenzen des 1-Naphthoyloxyradikals (1NphCO<sub>2</sub>; aus der Photodissoziation von DNPO) und des 4-Methoxybenzoyloxyradikals (4MeOphCO<sub>2</sub>; aus der Photodissoziation von DMBP) gemäß Tabelle 6 konnten spezifische Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)$  als Funktion der inneren Energie  $E$  für die Decarboxylierung dieser beiden Intermediate (ohne weitere Anpassung) berechnet werden. Unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Überschussenergie auf die Fragmente liefert die statistische Thermodynamik<sup>[146]</sup> den Anfangswert der inneren Energie  $\langle E \rangle_{\text{ini}}$  der schwingungshelben Intermediate aus der Überschussenergie  $E_{\text{hv}} - E_0$ . Im vorliegenden Fall ergaben sich mittlere Anfangsenergien  $\langle E \rangle_{\text{ini}} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$  (1-Naphthoyloxyradikal) und  $167 \text{ kJ mol}^{-1}$  (4-Methoxybenzoyloxyradikal), die einer Anfangstemperatur  $T_{\text{ini}} = 910 \text{ K}$  bzw.  $950 \text{ K}$  entsprechen. Die Entwicklung der Energieverteilung in den kurzlebigen Intermediaten (mit der Besetzung  $n(i,t)$  der Zustände; Gleichung (10)) kann schließlich mit einem relativ einfachen Stufenleitermodell modelliert werden, in dem mikroskopische Geschwindigkeitskonstanten  $k(j,i)$  für den Energietransfer vom Zustand  $i$  in den Zustand  $j$  mit einer üblichen Exponentialform für aktivierende und deaktivierende „Stöße“ in Lösung verwendet werden.<sup>[146,148]</sup>

$$\frac{dn(i,t)}{dt} = \sum_j k(i,j)n(j,t) - \sum_j k(j,i)n(i,t) - k_i(E)n(i,t) \quad (10)$$

**Tabelle 5:** Berechnete Barrieren  $E_0$  und Reaktionsenthalpien  $\Delta_R H^\circ$  (298 K) der Decarboxylierung intermediärer Radikale.

|                       | $\Delta_R H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$ | $E_0 [\text{kJ mol}^{-1}]$ |
|-----------------------|---|----------------------------|
| 1NphCO <sub>2</sub>   | −9.4 <sup>[a]</sup>                     | 39.0 <sup>[b]</sup>        |
| 4MeOphCO <sub>2</sub> | 12.0 <sup>[c]</sup>                     | 46.9 <sup>[d]</sup>        |
| 2NphOCO <sub>2</sub>  | −131.7 <sup>[e]</sup>                   | 12 ± 2 <sup>[e]</sup>      |

[a] B3LYP6-311 + G(2d,p)//6-31 + G(d,p). [b] B3LYP6-311 + G(2d,p)//6-31G(d). [c] B3LYP6-311 + G(2d,p). [d] B3LYP6-311 + G(2d,p)//6-311 + G(d,p). [e] Experimentell bestimmt, siehe Text.

**Tabelle 6:** Berechnete Frequenzen der Normalmoden (in cm<sup>−1</sup>) intermediärer Radikale und ihrer Übergangszustände.<sup>[e]</sup>

|                       | Grundzustand  | Übergangszustand <sup>[a]</sup>   |
|-----------------------|---|---|
| 1NphCO <sub>2</sub>   | 29, 90, 180, 180, 217, 337, 368, 400, 469, 479, 510, 537, 578, 617, 641, 714, 730, 757, 789, 807, 825, 870, 882, 949, 962, 991, 1000, 1032, 1060, 1108, 1179, 1181, 1197, 1199, 1246, 1256, 1299, 1395, 1407, 1435, 1490, 1507, 1564, 1575, 1628, 1650, 1680, 3184, 3188, 3196, 3204, 3210, 3218, 3222 <sup>[b]</sup>             | 313i, 45, 74, 155, 173, 192, 222, 377, 409, 425, 466, 520, 521, 537, 594, 645, 656, 739, 772, 780, 793, 802, 875, 907, 921, 960, 972, 998, 1053, 1073, 1140, 1182, 1191, 1212, 1248, 1260, 1288, 1376, 1398, 1406, 1470, 1499, 1539, 1599, 1654, 1674, 2056, 3183, 3189, 3198, 3207, 3212, 3239, 3251 <sup>[b]</sup>                |
| 4MeOphCO <sub>2</sub> | 69, 100, 136, 169, 212, 265, 293, 327, 427, 481, 506, 516, 606, 639, 641, 718, 780, 818, 822, 873, 985, 994, 1002, 1029, 1041, 1136, 1167, 1168, 1203, 1210, 1288, 1326, 1351, 1459, 1473, 1484, 1495, 1501, 1532, 1572, 1632, 3024, 3090, 3148, 3190, 3203, 3206, 3218 <sup>[c]</sup>  | 274i, 36, 64, 107, 142, 216, 246, 273, 291, 401, 424, 453, 505, 601, 618, 621, 686, 783, 784, 829, 937, 970, 976, 1042, 1053, 1116, 1168, 1179, 1200, 1249, 1273, 1304, 1337, 1410, 1471, 1494, 1494, 1503, 1599, 1616, 1998, 3009, 3070, 3140, 3190, 3203, 3221, 3222 <sup>[d]</sup>   |
| 2NphOCO <sub>2</sub>  | 57, 61, 82, 156, 179, 286, 330, 352, 402, 434, 446, 482, 523, 534, 583, 635, 646, 729, 764, 765, 778, 782, 789, 836, 883, 903, 933, 969, 983, 985, 998, 1048, 1121, 1154, 1166, 1183, 1224, 1259, 1286, 1302, 1372, 1379, 1412, 1475, 1485, 1533, 1553, 1593, 1612, 1633, 3167, 3172, 3174, 3183, 3194, 3203, 3223 <sup>[e]</sup> | 257i, 58, 70, 104, 159, 198, 285, 341, 364, 407, 449, 483, 518, 535, 557, 616, 643, 708, 758, 764, 770, 777, 785, 835, 880, 900, 935, 970, 980, 987, 999, 1050, 1120, 1153, 1169, 1185, 1225, 1262, 1294, 1324, 1367, 1372, 1418, 1474, 1496, 1539, 1586, 1599, 1610, 1628, 3168, 3172, 3175, 3184, 3195, 3203, 3232 <sup>[e]</sup> |

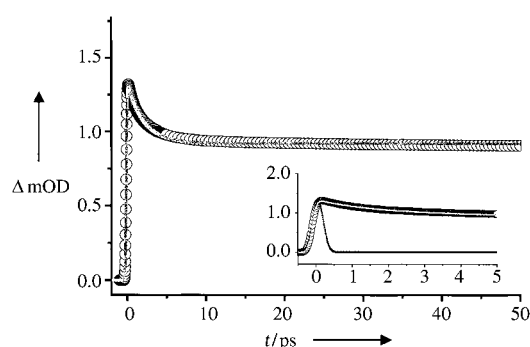
[a] Die Normalmode mit der imaginären Frequenz entspricht der Reaktionskoordinate. [b] B3LYP6-31G(d). [c] B3LYP6-311 + G(2d,p). [d] B3LYP6-311 + G(d,p). [e] Frequenzen für 1NphCO<sub>2</sub> aus Lit. [136], für 2NphOCO<sub>2</sub> aus Lit. [158].

Die Zeitkonstanten  $k(j,i)$  wurden durch Anpassung an eine phänomenologische (globale) Relaxations-Zeitkonstante von  $\tau_{\text{VET}} = 7.5 \pm 1.5 \text{ ps}$  der Energieverteilung  $P(E)$  heißer Intermediate erhalten,<sup>[137]</sup> ein Wert, der gut mit experimentellen Ergebnissen für Moleküle ähnlicher Komplexität und Zahl von Freiheitsgraden übereinstimmt.<sup>[37]</sup> Für alle Moleküle in einem speziellen Lösungsmittel (z. B. Propylencarbonat oder *n*-Heptan) wurde die gleiche Relaxationszeit  $\tau_{\text{VET}}$  verwendet. Für weniger effiziente Lösungsmittel wie Tetrachlormethan ergab sich eine Relaxationszeit von 10 ps. Die Energieverteilung der Radikale wird dabei zu jeder Zeit als thermisch angesehen. Schließlich wurden Konzentrations-Zeit-Profile,  $S(t)_{\text{norm}}$ , mit Gleichung (11)

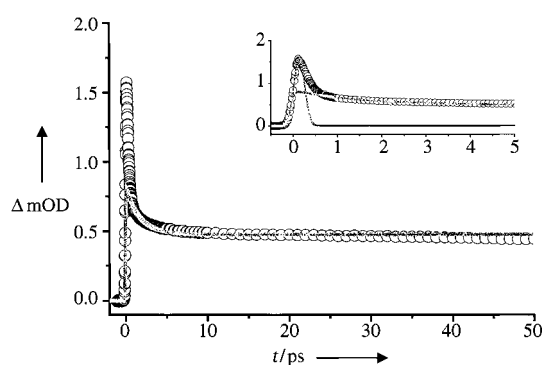
$$S(t)_{\text{norm}} = \frac{\sum_i n(i,t)}{\sum_i n(i,t=0)} \quad (11)$$

berechnet und anschließend mit der experimentellen Kreuzkorrelationsfunktion gefaltet.

Experimentelle Ergebnisse sind in den Abbildungen 23 und 24 zusammen mit den Simulationen für das 1-Naphthoxyloxyradikal und das 4-Methoxybenzoyloxyradikal bei Probelwellenlängen von 390 nm bzw. 532 nm dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation der Signale mit den in den Tabellen 5 und 6 angegebenen Werten. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der theoretischen Vorhersage gut. Es sei erwähnt, dass eine signifikante „Spitze“ der Messungen beim Zeitpunkt  $t = 0$  ps eher auf ein kohärentes Artefakt als auf ein echtes Signal zurückzuführen ist und daher in der Anpassung vernachlässigt werden kann. Die Kreuzkorrelation in den Abbildungen 23 und 24 ist ein Maß für die effektive experimentelle Zeitauflösung. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass die langsamere thermische Decarboxylierung auf einer ns-Zeitskala (als scheinbar konstantes Endniveau in den



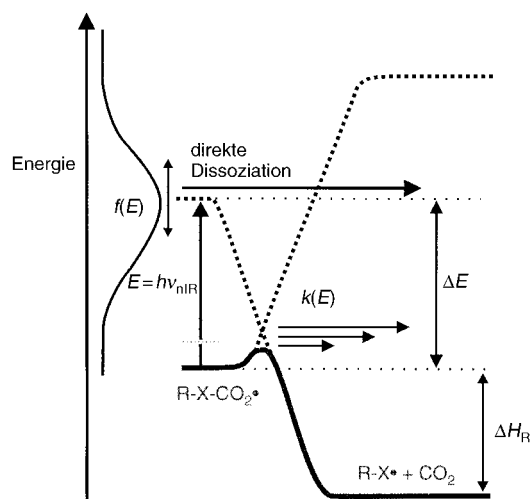
**Abbildung 23.** Vergleich der experimentellen Kurve (390-nm-Probe) für den Zerfall des 1-Naphthoxyloxyradikals aus der Photodissoziation von DNPO bei 266 nm in Propylencarbonat (○) und Modellrechnungen (—) mit dem im Text beschriebenen vereinfachten Modell. Der Einschub zeigt den Bereich bis zu 5 ps des Signals und die Kreuzkorrelation des Experiments. In der Modellierung verwendete Parameter:  $\langle E \rangle_{\text{int}} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Anfangsenergie des Intermediatradikals),  $E_0 = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{VET}} = 7.5 \text{ ps}$ .



**Abbildung 24.** Vergleich der experimentellen Kurve (532-nm-Probe) für den Zerfall des 4-Methoxybenzoyloxyradikals aus der Photodissoziation von DMBP bei 266 nm in Propylencarbonat (○) und Modellrechnungen (—) mit dem im Text beschriebenen vereinfachten Modell. Der Einschub zeigt den Bereich bis zu 5 ps des Signals und die Kreuzkorrelation des Experiments. In der Modellierung verwendete Parameter:  $\langle E \rangle_{\text{int}} = 167 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Anfangsenergie des Intermediatradikals),  $E_0 = 46.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{VET}} = 7.5 \text{ ps}$ .

Zeitprofilen erkennbar) von den Simulationen ebenfalls korrekt wiedergegeben werden muss.

Die beiden oben aufgeführten Systeme gehören zu einer Familie von Molekülen, bei denen angeregte Zustände bei den hier verwendeten Anregungswellenlängen nicht signifikant am Dissoziationsprozess der kurzlebigen Radikale beteiligt sind. Wie jedoch bereits erwähnt, liegen die elektronisch angeregten Zustände anderer Radikale energetisch deutlich tiefer und können in der Photodissoziation der Peroxide erreicht werden. Ein Beispiel hierfür ist das 2-Naphthoxyloxybenzoyloxyradikal, das in der Photodissoziation von TBNC entsteht. Wie in Abbildung 25 gezeigt, kann in

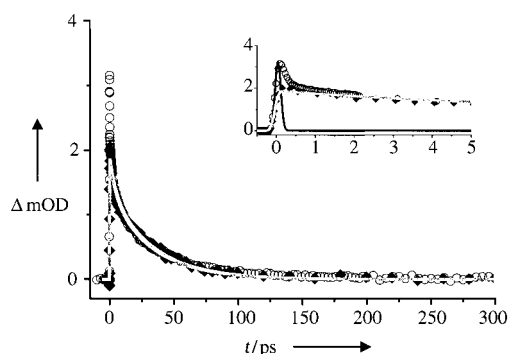


**Abbildung 25.** Energieniveau- und Korrelationsschema der Energetik des Zerfalls von Intermediatradikalen, die durch Photodissoziation von Peroxiden vom Typ  $R-X-CO_2-OR$  gebildet werden. Das graue durchgezogene Potential mit Barriere dient zur Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)$  (statistischer unimolekularer Reaktionskanal).  $f(E)$  entspricht der aus der Photodissoziation der Peroxide resultierenden Schwingungsenergieverteilung der Intermediate. Der zweite elektronisch angeregte Zustand ist der obere Zustand in unserem Probeübergang.

diesem Fall die gesamte Dissoziation des Intermediatradikals nach dem schnellen primären Bindungsbruch im Peroxid durch zwei Beiträge charakterisiert werden: die schnelle direkte Dissoziation aus einem angeregten Zustand und die langsamere Reaktion des 2-Naphthoxyloxybenzoyloxyradikals im Grundzustand über eine niedrige Barriere. Das Verzweungsverhältnis hängt von der energetischen Lage ( $\Delta E$ ) des angeregten Zustandes relativ zum Schwerpunkt und zu der Breite der anfänglichen Energieverteilung des Intermediatradikals ab. Wir nehmen hier an, dass der Grundzustand und der angeregte Zustand im Bereich hoher Energien stark mischen und die Moleküle bei ausreichender innerer Energie bevorzugt über den angeregten Zustand in einer direkten, barrierelosen Reaktion zerfallen. Für eine detaillierte Diskussion der Klassifizierung und Eigenschaften der Grundzustände sowie der elektronisch angeregten Zustände dieses Typs von Radikalen verweisen wir auf die Literatur.<sup>[137,145]</sup> Die Entvölkerung der Energieverteilung im Bereich hoher Energien durch die schnelle direkte Decarboxylierung vermag das

Lösungsmittel auf der Zeitskala der Reaktion nicht zu kompensieren. Nach der schnellen Reaktion der energiereichsten Intermediatradikale reagieren die übrigen Radikale (mit nun deutlich geringerer mittlerer Energie  $E$ ) auf der Grundzustandspotentialfläche über die Barriere zu den Produkten. Wie aus Abbildung 21 hervorgeht, beträgt die Ausbeute dieser Reaktion in diesem speziellen Fall etwa 50 %.

Eine Simulation der Dissoziationsdynamik des 2-Naphthylthioxy-carbonyloxyradikals aus dem Grundzustand in Propylencarbonat und *n*-Heptan ist zusammen mit experimentellen Daten in Abbildung 26 dargestellt, wobei die auf das



**Abbildung 26.** Vergleich experimenteller Kurven mit Modellrechnungen (—) für den Zerfall des Naphthylthioxy-carbonyloxyradikals (nach Subtraktion einer Untergrundabsorbanz des Naphthylthioxyradikals) aus der Photodissoziation von TBNC in Propylencarbonat (○, Pumpimpuls 266 nm, Probenpuls 594 nm) und *n*-Heptan (●, Pumpimpuls 282 nm, Probenpuls 600 nm). Der Einschub zeigt den Bereich bis 5 ps des Signals und die Kreuzkorrelation des Experiments. In der Modellierung verwendete Parameter:  $\langle E \rangle_{\text{int}} = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Anfangsenergie des Intermediatradikals),  $E_0 = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{VET}} = 7.5 \text{ ps}$ .

Naphthylthioxy-Produkt radikal zurückzuführende Absorbanz bereits subtrahiert wurde. Die Parameter der Simulation sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Es sollte hier angemerkt werden, dass sich die Berechnung der relativ niedrigen Decarboxylierungsbarriere des 2-Naphthylthioxy-carbonyloxyradikals als sehr schwierig herausgestellt hat – im Unterschied zu den Berechnungen der Geometrien und Frequenzen. Ein Grund hierfür ist die vergleichsweise flache Potentialhyperfläche in der Nähe des Sattelpunktes. Da die Verlässlichkeit unserer aufwändigsten Rechnungen (B3LYP6-311+G(2d,p)) für eine präzise Bestimmung der Barrierenhöhe in diesem Fall nicht ausreichend war, haben wir den berechneten Wert innerhalb seiner Fehlergrenzen an die experimentellen Daten angepasst. Eine Barrierenhöhe von  $E_0 = 12 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe Tabelle 5) ist letztlich konsistent mit unseren Rechnungen<sup>[158]</sup> und den experimentellen Daten. Die innere Energie des aus dem Grundzustand reagierenden Intermediatradikals ist in diesem Fall mit  $32 \text{ kJ mol}^{-1}$  entsprechend einer Temperatur von 370 K relativ niedrig. Dies ist eine direkte Folge der niedrigen energetischen Lage des angeregten Zustandes des Carbonyloxyradikals. Wir möchten betonen, dass die Simulation die experimentellen Ergebnisse in *n*-Heptan und Propylencarbonat (unter Vernachlässigung kohärenter Artefakte beim Zeitpunkt  $t = 0 \text{ ps}$ ) sehr gut wiedergibt, obwohl sich die Viskosität

beider Lösungsmittel um einen Faktor 7 unterscheidet. Auch hier wurde die Simulation mit einer globalen Energietransfer-Zeitkonstanten  $\tau_{\text{VET}}$  von 7.5 ps ausgeführt.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir Experimente zur direkten Messung der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung in einfachen und komplexen organischen Molekülen vorgestellt. Ein herausragendes Merkmal ist, dass IVR nach selektiver Anregung von Obertönen nicht statistisch verläuft: Vielmehr können spezifische Kopplungen, darstellbar innerhalb eines verallgemeinerten Kaskadenmodells, in schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln überleben. Es sei noch einmal betont, dass die beschriebenen Experimente empfindlich auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einer unter Umständen ausgedehnten Relaxationskaskade sind. Andere Zeitskalen, z. B. die der ultraschnellen Kopplung der C-H-Streckschwingungen ( $\tau < 1 \text{ ps}$ ), können nicht beobachtet werden. Im Sinne einer ausgewogenen Beschreibung der IVR wird allerdings auf die im Allgemeinen starke Abhängigkeit der IVR von der jeweiligen Anregung des Moleküls verwiesen. Eine Situation, wie sie in den Abschnitten 2.2 und 2.3 beschrieben ist, betrachten wir als einen speziellen Fall, in dem lokale, gut isolierte Moden eines Moleküls bei relativ niedrigen Energien angeregt werden. Das erhaltene Bild scheint charakteristisch für Experimente mit Oberton-Anregung zu sein. Wir gehen davon aus, dass die Situation sich deutlich von der intramolekularen Relaxation großer Moleküle (z. B. Azulen) nach elektronischer Anregung und innerer Konversion unterscheidet.<sup>[19,37]</sup> Bei einer inneren Konversion werden höchstwahrscheinlich Zustände in stark gekoppelten Bereichen des Moleküls angeregt. Entsprechend sollte die IVR deutlich schneller ablaufen als bei einer Oberton-Anregung oder einer Anregung der Fundamentalen. Obgleich die Zeitskalen in solchen Fällen sehr unterschiedlich sein mögen, sollten die zugrundeliegenden Mechanismen der IVR den Ausführungen in Abschnitt 2.2 entsprechen. Anhand der in den Abschnitten 2.2 und 2.3 erhaltenen Ergebnisse darf über eine Steuerung des IVR-Prozesses und somit der Reaktivität durch (temporäre) strukturelle Modifikation spekuliert werden. Eine Mindestvoraussetzung für lasergesteuerte Chemie ist jedoch, dass der nichtstatische angeregte Zustand ausreichend lange überlebt, um die gewünschte Reaktion stattfinden zu lassen. Bei bimolekularen Reaktionen in Lösung muss die Lokalisation der Energie zumindest auf der Zeitskala der mittleren Stoßzeit (ohne Berücksichtigung von Transportphänomenen) erhalten bleiben. Eine Möglichkeit, die IVR-Geschwindigkeit zu verringern, bieten strukturelle Modifikationen oder Substitutionen. Bei dieser pragmatischen Herangehensweise an die Laserchemie wird auf die Methoden der Synthesechemie zurückgegriffen, um Moleküle mit langlebigen, bindungslokalisierten Anregungen zu erzeugen.<sup>[149,150]</sup> Reaktionen könnten so mithilfe von IVR-Schutzgruppen oder Schweratomen<sup>[151]</sup> an einer spezifischen Bindung induziert werden.

Welche Konsequenzen ergeben sich für das Konzept des intermolekularen Schwingungsenergie transfers in Lösung?

Es wird angenommen, dass VET zu einem gewissen Teil von den niederfrequenten Moden der Moleküle abhängt. Aus unseren Studien folgt allerdings, dass dies nicht zwangsläufig der Fall sein muss, wenn IVR und VET konkurrieren und niederfrequente Moden auf der Zeitskala der Relaxationsprozesse nicht ausreichend bevölkert werden können. Dennoch ist die Situation in anderen Experimenten, z.B. bei optischer Anregung mit anschließender innerer Konversion, höchstwahrscheinlich nicht die gleiche. In einem solchen Fall kann für die niederfrequenten Moden auf der Zeitskala der Relaxation eine ausreichende Population erwartet werden. Strukturelle Veränderungen verstärken hier ohne Einfluss der Größe, der Struktur und der inneren Energie des Moleküls den VET-Prozess, wenn dadurch zusätzliche niederfrequente Moden („Gateway-Moden“) eingeführt werden. Dies könnte der Grund dafür sein, dass Moleküle mit stark unterschiedlichen Strukturen und Anregungsenergien häufig ähnliche VET-Geschwindigkeitskonstanten aufweisen. Der ultraschnelle IVR-Prozess und unsere Erfahrungen über VET-Prozesse organischer Moleküle in Lösung waren eine Voraussetzung für den Erfolg der theoretischen Modellierung der Photodissoziation organischer Peroxide in Lösung im zweiten Teil dieses Aufsatzes.

Der Zerfallsmechanismus organischer Peroxide kann durch die Struktur der Peroxyverbindungen und die Stabilität der Intermediatradikale sowie der Produkte bestimmt sein.<sup>[131]</sup> Diese Einschätzung beruht auf „chemischer“ Intuition, und erfahrenen Polymerchemikern ist sie seit einiger Zeit bekannt. Dennoch wurde bis heute diese Strukturabhängigkeit nur unzureichend identifiziert und kein quantitatives oder sogar voraussagekräftiges Modell vorgeschlagen. Die systematische Untersuchung einer großen Familie von Molekülen und die oben aufgeführte Strategie hat uns zum ersten Mal in die Lage versetzt, ein relativ einfaches Modell mit hoher Aussagekraft zu entwickeln. Dieses Modell vermag nicht nur die vorliegenden experimentellen Ergebnisse gut zu erklären, sondern ermöglicht darüber hinaus auf der Basis von thermodynamischen und quantenchemischen Daten eine semiquantitative Voraussage der Decarboxylierung organischer Peroxide. Zusätzlich hilft es, Kriterien zu finden, anhand derer die Moleküle in Familien eingeordnet und die Kinetik auf deutlich längeren Zeitskalen vorhergesagt werden kann. Schließlich bildet es die Grundlage für eine Steuerung der primären Schritte der photoinduzierten Polymerisation, d.h. der Initiatoreffektivität und der Transferaktivität primärer, vom Initiator bereitgestellter Radikale sowie der Mikrostruktur des entsprechenden Polymerproduktes.

In diesem Aufsatz haben wir gezeigt, dass ein Verständnis der ultraschnellen Chemie von der Kenntnis schneller konkurrierender Prozesse abhängt und dass beide mit der leistungsfähigen Femtosekunden-Absorptionspektroskopie erforscht werden können. Gegenüber der Forschung zu ähnlichen Prozessen in der Gasphase befindet sich die Femtochemie und die Untersuchung schneller konkurrierender Prozesse in Lösung allerdings noch in den Anfängen. Zu einem besseren Verständnis der komplexen Chemie in Lösung wird eine weitere Intensivierung der Forschung notwendig sein, die bereits in naher Zukunft von leistungsfähigen Entwicklungen der zeitaufgelösten Spektroskopie,

darunter der ultraschnellen Elektronen-<sup>[152,153]</sup> und Röntgenbeugung,<sup>[154]</sup> der vieldimensionalen IR-,<sup>[155]</sup> der Photon-Echo-<sup>[156]</sup> und der Röntgenspektroskopie,<sup>[157]</sup> sowie von Fortschritten in der Theorie und zunehmender Computerleistung profitieren sollte.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung innerhalb des SFB 357 („Molekulare Mechanismen unimolekularer Prozesse“) sowie Prof. P. Botschwina, Prof. M. Buback, Dr. A. Charvat, Priv.-Doz. Dr. S. Schmatz, Prof. J. Schroeder, Prof. D. Schwarzer und Prof. J. Troe für interessante Diskussionen über unterschiedliche Aspekte dieser Arbeit. Viele der hier vorgestellten Ergebnisse sind das Resultat einer Zusammenarbeit mit Göttinger Kollegen und entstammen gemeinsamen Projekten mit Prof. D. Schwarzer, Prof. M. Buback und Prof. J. Schroeder sowie Prof. P. Botschwina und Priv.-Doz. Dr. S. Schmatz innerhalb des SFB 357 (Projekte A4, A13, B3 und B7). B.A. und J.A. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie ein Doktorandenstipendium. Wir danken Dr. K. Henning, R. Bürsing und Dr. C. Kappel für Messungen der Hochtemperaturspektren. Schließlich danken wir Akzo Nobel für finanzielle Unterstützung sowie die freundliche Bereitstellung der Peroxide.*

Eingegangen am 13. Juni 2002 [A541]

- [1] R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, 164, 658.
- [2] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 1.
- [3] M. Eigen, *Nobel Lectures (Chemistry)*, Elsevier, Amsterdam, **1972**, S. 170.
- [4] A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2586.
- [5] J. Manz, L. E. Wöste, *Femtosecond Chemistry 1 + 2*, VCH, New York, **1995**.
- [6] F. C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer, *Femtochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [7] J. C. King, J. Z. Zhang, B. J. Schwarz, C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 7595.
- [8] J. Schroeder, J. Troe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 38, 163.
- [9] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, 102, 965.
- [10] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Schroeder, U. Steegmüller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5552.
- [11] M. Buback, M. Kling, M. T. Seidel, F.-D. Schott, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Z. Phys. Chem.* **2001**, 215, 717.
- [12] S. Hess, H. Hippler, T. Kühne, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5623.
- [13] T. Lian, S. E. Bromberg, M. Asplund, H. Yang, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11994.
- [14] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voß, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2393.
- [15] J. Schroeder, J. Troe, P. Vöhringer, *Z. Phys. Chem.* **1995**, 188, 287.
- [16] C. K. Payne, P. T. Snee, H. Yang, K. T. Kotz, L. Schafer, T. D. Tilley, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7425.
- [17] K. T. Kotz, H. Yang, P. T. Snee, C. K. Payne, C. B. Harris, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 596, 16303.
- [18] S. A. Kovalenko, N. Eilers-König, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4834.



- [19] S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Hennig, N. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 312.
- [20] H. J. Bakker, P. C. M. Planken, A. Lagendijk, *Nature* **1990**, 347, 745.
- [21] H. J. Bakker, P. C. M. Planken, A. Lagendijk, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6007.
- [22] H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8496.
- [23] D. Bingemann, A. King, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5018.
- [24] M. Bonn, M. J. P. Brugmans, H. J. Bakker, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 249, 81.
- [25] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5071.
- [26] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, K. Henning, K. Luther, J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2230.
- [27] C. M. Cheatum, M. M. Heckscher, D. Bingemann, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7086.
- [28] J. C. Deàk, L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8193.
- [29] J. C. Deàk, L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 405.
- [30] J. C. Deàk, L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 971.
- [31] H. Graener, A. Lauberau, *Appl. Phys. B* **1982**, 29, 213.
- [32] H. Graener, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 110.
- [33] H. Graener, R. Zürl, M. Hofmann, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1745.
- [34] I. Hartl, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4218.
- [35] A. Lauberau, W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **1978**, 50, 607.
- [36] A. Lauberau, G. Kehl, W. Kaiser, *Opt. Commun.* **1974**, 11, 74.
- [37] D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8380.
- [38] S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 3256.
- [39] A. Hertwig, H. Hippler, H. Schmid, A.-N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 5129.
- [40] D. A. V. Kliner, J. C. Alfano, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5375.
- [41] K. Wynne, C. Galli, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4797.
- [42] B. J. Schwarz, L. A. Peteanu, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3591.
- [43] T. Elsässer in *Femtochemistry* (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH, New York, **1995**, S. 563.
- [44] J. Weiß, V. May, N. P. Ernsting, V. Farztdinov, A. Mühlpfordt, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 346, 503.
- [45] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12981.
- [46] J. C. Owruksy, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, 45, 519.
- [47] U. Sukowski, A. Seilmeier, T. Elsässer, S. F. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 4094.
- [48] S. L. Shultz, J. Quian, J. M. Jean, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1000.
- [49] N. H. Gottfried, A. Seilmeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 111, 326.
- [50] J. Benzler, S. Linkerdoerfer, K. Luther, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4992.
- [51] R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6291.
- [52] T. Nakabayashi, H. Okamoto, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9686.
- [53] L. Nikova, D. Schwarzer, J. Troe, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 303.
- [54] D. L. Phillips, J. M. Rodier, A. B. Myers, *Chem. Phys.* **1993**, 175, 1.
- [55] K. E. Schultz, D. J. Russell, C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 5431.
- [56] F. Emmerling, M. Lettenberg, A. Lauberau, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19251.
- [57] A. Seilmeier, P. O. J. Scherer, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 140.
- [58] F. Laerner, T. Elsässer, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 381.
- [59] G. Angel, R. Gagel, A. Lauberau, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 169.
- [60] H. J. Hubner, M. Worner, W. Kaiser, A. Seilmeier, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 182, 315.
- [61] J. Assmann, A. Charvat, D. Schwarzer, C. Kappel, K. Luther, B. Abel, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5197.
- [62] H. J. Bakker, P. C. M. Planken, L. Kuipers, A. Lagendijk, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1730.
- [63] H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8496.
- [64] H. Graener, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 36.
- [65] L. K. Iwaki, J. C. Deàk, S. T. Rhea, D. D. Dlott, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 176.
- [66] R. Laenen, K. Simeonidis, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 589.
- [67] R. Laenen, C. Rauscher, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 63.
- [68] G. Seifert, R. Zürl, H. Graener, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 10749.
- [69] A. Tokmakoff, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 2810.
- [70] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 10523.
- [71] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *J. Chin. Chem. Soc.* **2000**, 667.
- [72] G. Seifert, R. Zurl, T. Patzlaff, H. Graener, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6349.
- [73] M. A. F. H. van den Broek, H. J. Bakker, *Chem. Phys.* **2000**, 253, 157.
- [74] L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 321, 419.
- [75] L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9101.
- [76] X. Y. Hong, S. Chen, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9102.
- [77] S. Chen, X. Y. Hong, J. R. Hill, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4525.
- [78] S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *Science* **1997**, 278, 658.
- [79] H.-K. Nienhuis, S. Woutersen, R. A. Santen, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1494.
- [80] J. Assmann, A. Charvat, R. von Bente, B. Abel in *Ultrafast Phenomena XIII, Proceedings of the 13th International Conference* (Hrsg.: R. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, A. M. Weiner), Springer, Heidelberg, **2003**, S. 490.
- [81] J. Assmann, R. von Bente, A. Charvat, B. Abel, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1904.
- [82] K. Sekiguchi, A. Shimojima, O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 84.
- [83] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2529.
- [84] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 260.
- [85] F. Markel, A. B. Myers, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 175.
- [86] D. L. Phillips, B. A. Lawrence, J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7570.
- [87] D. L. Phillips, A. B. Myers, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 226.
- [88] M. L. N. Sastri, H. Sponer, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1428.
- [89] W. T. Cave, H. W. Thompson, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 35.
- [90] A. M. Bass, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1403.
- [91] J. Aßmann, Dissertation, Universität Göttingen, **2002**.
- [92] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A.

- Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [93] P. R. Stannard, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3592.
- [94] E. L. Sibert III, W. P. Reinhardt, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 1115.
- [95] J. E. Gambogi, K. K. Lehmann, B. H. Pate, G. Scoles, X. Yang, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 1748.
- [96] G. Kaeb, C. Schroeder, D. Schwarzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 271.
- [97] C. S. Parmenter, B. M. Stone, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4710.
- [98] V. A. Walters, S. D. Colson, D. L. Snavely, K. B. Wiberg, B. M. Janison, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3857.
- [99] J. M. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 462.
- [100] D. B. Moss, C. S. Parmenter, G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 51.
- [101] C. C. Martens, W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5621.
- [102] R. E. Larsen, R. M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1036.
- [103] J. E. Gambogi, R. P. L'Esperance, K. K. Lehmann, B. H. Pate, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1116.
- [104] K. K. Lehmann, G. Scoles, B. H. Pate, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, 45, 241.
- [105] D. J. Nesbitt, R. F. Field, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12735.
- [106] D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.* **1981**, 47, 487.
- [107] D. W. Oxtoby, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 32, 77.
- [108] S. Velsko, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2260.
- [109] A. Nitzan, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1973**, 713.
- [110] B. M. Ladanyi, R. M. Stratt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1068.
- [111] S. A. Egorov, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 7047.
- [112] S. A. Egorov, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 275.
- [113] B. Abel, A. Charvat, S. F. Deppe, H. H. Hamann, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, 101, 329.
- [114] S. A. Schofield, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 1123.
- [115] D. M. Leitner, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 11226.
- [116] D. E. Logan, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 4994.
- [117] M. Gruebele, R. Bigwood, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 17, 91.
- [118] R. Bigwood, M. Gruebele, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 383.
- [119] R. Bigwood, M. Gruebele, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 604.
- [120] V. Wong, M. Gruebele, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 10083.
- [121] D. Rostkier-Edelstein, P. Grad, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 10470.
- [122] V. S. Vikhrenko, C. Heidelberg, D. Schwarzer, V. B. Nemtsov, J. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5273.
- [123] C. Heidelberg, I. I. Fedchenia, D. Schwarzer, J. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 10152.
- [124] C. Heidelberg, V. S. Vikhrenko, D. Schwarzer, I. I. Fedchenia, J. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 8022.
- [125] K. Fujimori in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, New York, **1992**, S. 319.
- [126] Y. Sawaki in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, New York, **1992**, S. 425.
- [127] C. A. Barson, J. C. Bevington, *J. Polym. Sci. A* **1997**, 35, 2955.
- [128] M. Buback, J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **2000**, 214, 583.
- [129] J. Chateaufneuf, J. Luszytyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2877.
- [130] J. Hashimoto, K. Segawa, H. Sakuragi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 314, 261.
- [131] J. Wang, T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 92, 53.
- [132] A. Kitamaru, H. Sakuragi, M. Yoshida, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1393.
- [133] D. E. Falvey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7419.
- [134] E. A. Morlino, M. D. Bohorquez, D. C. Neckers, A. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3599.
- [135] T. M. Bockman, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2210.
- [136] B. Abel, J. Aßmann, M. Buback, M. Kling, S. Schmatz, J. Schroeder, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 300.
- [137] B. Abel, J. Assmann, P. Botschwina, M. Buback, M. Kling, R. Oswald, S. Schmatz, J. Schroeder, T. Witte, *J. Phys. Chem. A*, eingereicht.
- [138] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernstring, J. Jasny, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Appl. Phys. B* **1997**, 65, 441.
- [139] T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1992**, 20, 1883.
- [140] H. Misawa, K. Sawabe, S. Takahara, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1988**, 23, 357.
- [141] S. Oishi, H. Tsubaki, H. Matsuzawa, *Chem. Lett.* **1999**, 65, 805.
- [142] J. G. Radziszewski, M. Gil, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, J. Mroz, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 9733; J. G. Radziszewski, M. Gil, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, J. Mroz, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 5912.
- [143] J. C. Scaiano, G. G. Wubbels, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 640.
- [144] C. Maul, K.-H. Gericke, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 16, 1.
- [145] J. Pacansky, D. W. Brown, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1553.
- [146] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [147] M. Kieninger, O. N. Ventura, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 70, 253.
- [148] R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell, Oxford, **1990**.
- [149] S. P. Wrigley, B. S. Rabinovitch, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 82, 386.
- [150] P. Rogers, D. C. Montague, J. P. Frank, S. C. Tyler, F. S. Rowland, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 89, 9.
- [151] E. R. T. Kerstel, K. K. Lehmann, T. F. Mentel, B. H. Pate, G. Scoles, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8282.
- [152] J. C. Williamson, J. Che, H. Ihee, H. Frey, A. H. Zewail, *Nature* **1997**, 386, 159.
- [153] V. A. Lobastov, R. Srinivasan, B. M. Goodson, C.-Y. Ruan, J. S. Feenstra, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 11159.
- [154] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.-A. Albouy, J.-P. Geindre, P. Audebert, J.-C. Gauthier, E. Förster, J.-L. Martin, A. Antonetti, *Nature* **1997**, 390, 490.
- [155] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6123.
- [156] D. Zimdars, A. Tokmakov, S. Chen, S. R. Greenfield, M. D. Fayer, T. L. Smith, H. A. Schwettman, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 2718.
- [157] F. Raksi, K. R. Wilson, Z. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Cote, J.-C. Kieffer, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6066.
- [158] M. Kling, S. Schmatz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, eingereicht.