

# Von einzelnen H-Brücken zu ausgedehnten H-verbrückten Drähten: niederdimensionale Modellsysteme für die Schwingungsspektroskopie vernetzter Flüssigkeiten

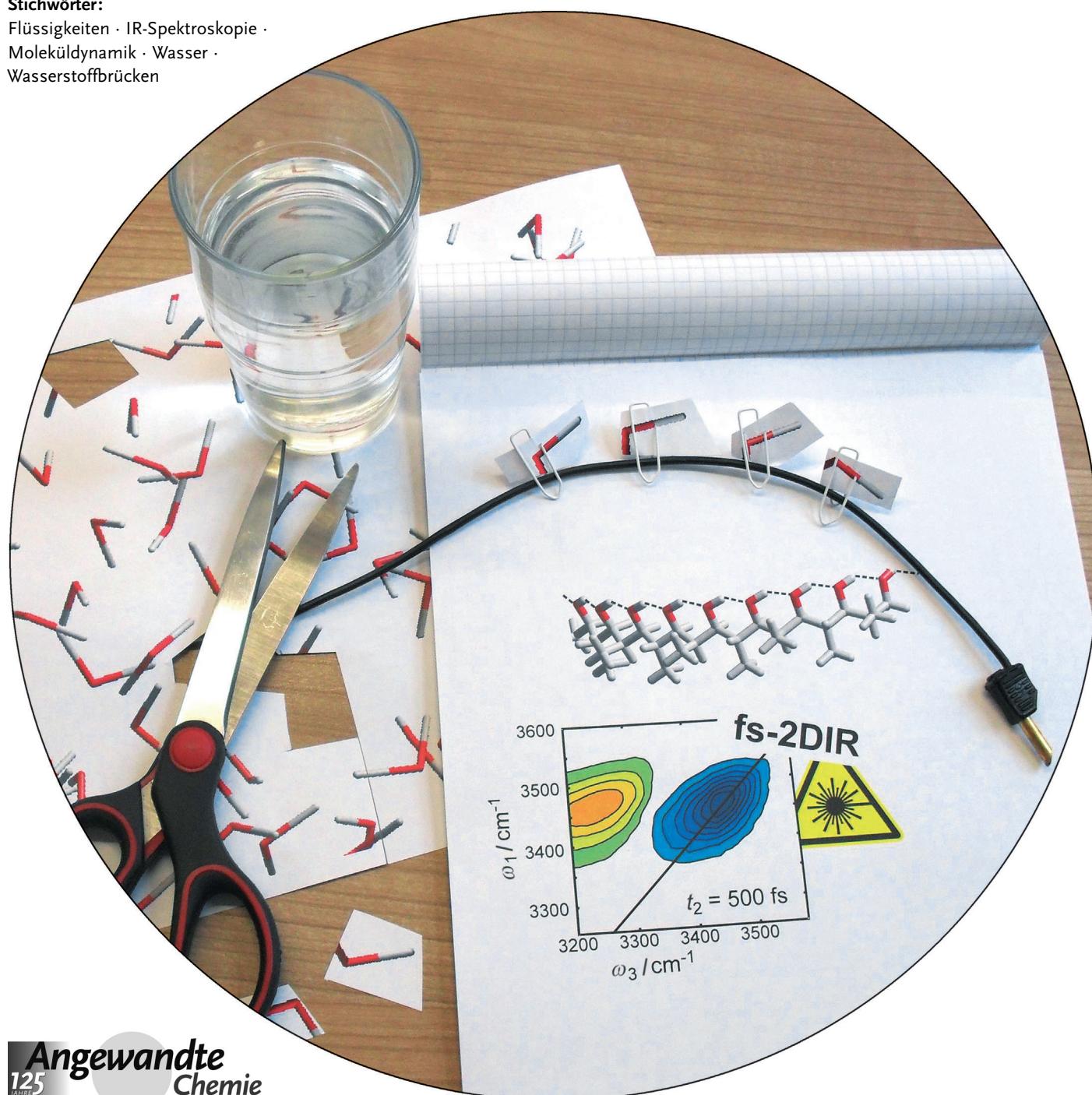
Martin Olschewski, Stephan Knop, Jörg Lindner und Peter Vöhringer\*

**Stichwörter:**

Flüssigkeiten · IR-Spektroskopie ·

Moleküldynamik · Wasser ·

Wasserstoffbrücken



**D**ie anomalen Eigenschaften von Wasser erschließen sich uns nur dann vollends, wenn wir Wasserstoffbrücken untersuchen. Diese Behauptung beruht auf der statistischen Mechanik, die uns lehrt, wie Struktur und thermodynamische Eigenschaften von Fluiden und dichten Flüssigkeiten aus den intermolekularen Kräften zu berechnen sind. Im Falle komplexer, vernetzter Flüssigkeiten bilden solche Rechnungen allerdings ein beachliches – oder gar unüberwindbares – Hindernis, das unser noch immer begrenztes Verständnis von Wasserstoffbrücken offenbart. Es bedarf weiterer experimenteller Forschung an wasserstoffverbrückten Systemen, um eine umfassende Theorie vernetzter Flüssigkeiten zu entwickeln. Dieser Aufsatz gibt einen Einblick in eine neue experimentelle Methode, die verwendet wird, um ultraschnelle Strukturdynamiken von Wasserstoffbrücken zu erforschen: die zweidimensionale Infrarotspektroskopie. Wir diskutieren ihre Anwendung auf wasserstoffverbrückte Systeme mit steigender Komplexität: von der einzelnen Wasserstoffbrücke eines Diols bis hin zu niederdimensionalen, ausgedehnten Netzwerken stereoselektiv synthetisierter Polyalkohole.

## 1. Einleitung

Im Allgemeinen sind die Struktur und die Dynamik von molekularen Flüssigkeiten das Ergebnis eines komplexen Wechselspiels zwischen thermischer Anregung der Teilchen und deren Wechselwirkungen untereinander.<sup>[1]</sup> Es ist weithin anerkannt, dass die Nahordnung von Flüssigkeiten, wie wir sie aus Röntgen- und Neutronenstreuung oder aus Computersimulationen kennen, hauptsächlich das Ergebnis abstoßender Kräfte zwischen Molekülen ist, die ihrerseits auf die Austauschwechselwirkung zwischen ihren Elektronen zurückzuführen sind. Anziehende Kräfte, die je nach chemischer Struktur des Systems auf Dipol-Dipol-, Dipol-induzierter-Dipol- oder dispersiven Wechselwirkungen basieren,<sup>[2]</sup> beeinflussen dagegen die Packung der Teilchen kaum und dienen hauptsächlich der Stabilisierung der Flüssigkeit unter den gewählten thermodynamischen Bedingungen.<sup>[3]</sup>

Die Komplexität nimmt jedoch deutlich zu, wenn Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen im Spiel sind.<sup>[4]</sup> Die Ursache hierfür liegt darin, dass mit Wasserstoffbrücken hochspezifische und stark anisotrope Wechselwirkungen zwischen den Teilchenpaaren einhergehen, an denen zudem noch leichte H-Atome beteiligt sind. Wegen der geringen Masse des Protons können Quanteneffekte bedeutsam werden, die nur unter Verwendung hochentwickelter quantenchemischer/quantendynamischer Verfahren berücksichtigt werden können.<sup>[5]</sup> Alternativ wurden zusätzlich zu einer Fülle empirischer Modelle auch anspruchsvolle, auf Elektronenstrukturrechnungen basierende Modelle entwickelt, die für effiziente klassische Simulationen einer Vielzahl von physikochemischen Eigenschaften dieser vernetzten Flüssigkeiten verwendet werden können.<sup>[6]</sup> Wegen ihrer Direktionalität erzeugen Wasserstoffbrücken darüber hinaus eine außergewöhnliche Nahordnung, die für die einzigartigen Ei-

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	9815
<b>2. OH-Schwingungen als Sonden für Struktur und Dynamik von Wasserstoffbrücken</b>	9817
<b>3. Zweidimensionale Infrarotspektroskopie</b>	9819
<b>4. Ein schwach gekoppeltes Paar zweier Wasserstoffverbrückter Hydroxygruppen</b>	9821
<b>5. Ein entkoppeltes Paar zweier Wasserstoffverbrückter Hydroxygruppen</b>	9823
<b>6. Kettenförmige Netzwerke von Hydroxygruppen</b>	9826
<b>7. Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	9833

genschaften von assoziierten Flüssigkeiten verantwortlich ist und einfachen, nichtvernetzten Flüssigkeiten fehlt.

Ohne Frage ist Wasser die wichtigste assoziierte Flüssigkeit.<sup>[7]</sup> Seine radiale O-O-Paarverteilungsfunktion  $g_{OO}(r)$ , die entweder experimentell oder durch numerische Simulation erhalten werden kann, zeigt, dass unter Normalbedingungen jedes H<sub>2</sub>O-Molekül in eine mittlere Koordinationsumgebung eingebunden ist, die aus annähernd vier Nachbarpartikeln besteht.<sup>[8]</sup> Dies lässt auf eine außergewöhnlich offene lokale Struktur schließen und steht im Gegensatz zur dichtesten Packung einfacher atomarer Flüssigkeiten mit Koordinationszahlen um 12. Außerdem gleicht für flüssiges Wasser das Abstandsverhältnis der ersten beiden Maxima von  $g_{OO}(r)$  (2.73 Å/4.44 Å) nahezu dem Verhältnis der Abstände zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn im Diamantgitter, nämlich  $\sqrt{3}/8 \approx 0.61$ . Eine solche Beobachtung ist ein eindeutiger Hinweis auf die Existenz eines Wasserstoffbrückennetzwerks, das viel von der für hexagonales Eis (Eis-Ih) charakteristischen, tetraedrischen Nahordnung behalten hat. Die Neigung der H<sub>2</sub>O-Moleküle, sich tetraedrisch mit vier nächsten Nachbarn zu umgeben, entspringt ihrer chemischen Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren, die es ihnen ermöglicht, zwei Wasserstoffbrücken zu akzeptieren und dabei gleichzeitig als doppelter Wasserstoffbrückendonator zu fungieren.

[\*] M. Olschewski, S. Knop, Dr. J. Lindner, Prof. Dr. P. Vöhringer  
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
 Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität  
 Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)  
 E-Mail: p.voehringer@uni-bonn.de  
 Homepage: <http://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/voehringer>

Wie wir später noch sehen werden, sind Wasserstoffbrücken hochgradig dynamisch, weil sie im Vergleich zu gewöhnlichen kovalenten Bindungen eine eher schwache Form der Wechselwirkung repräsentieren. Als Folge thermischer Anregungen können Wasserstoffbrücken fortwährend gebrochen und neu geknüpft werden. Wegen dieser strukturellen Reorganisationen verliert das H-Brückennetzwerk seine festkörperartige räumliche Periodizität und wird zu einem kurzreichweitigen Phänomen, das in Raum und Zeit zufällig ist. Infolgedessen kann in  $g_{OO}(r)$  außer dem ersten nur noch einziges weiteres Maximum identifiziert werden, das um  $r = 6.80 \text{ Å}$  lokalisiert ist und dem dritt nächsten Nachbarn zugeschrieben ist. Für noch größere Abstände sind schließlich alle Strukturkorrelationen vollständig abgeklungen.<sup>[9]</sup> Die Strukturumwandlungen innerhalb des Netzwerks sind von Natur aus ultraschnell. Frühere Arbeiten mit depolarisierter Rayleigh-Streuung (DRS),<sup>[10]</sup> inkohärenter Neutronenstreuung (INS),<sup>[11]</sup> oder Kernspinresonanz (NMR, Nuclear Magnetic Resonance)<sup>[12]</sup> ergaben, dass die zugehörige Dynamik auf einer Zeitskala von etwa 1 ps stattfindet. Das Brechen und Knüpfen von Wasserstoffbrücken wird dabei durch große Amplituden der Librationsfreiheitsgrade unterstützt, die ihrerseits an pendelartige Bewegungen der leichten H-Atome erinnern und bei denen die molekularen Massenschwerpunkte ruhen. Diese einzigartigen intermolekularen Bewegungen ermöglichen es dem Netzwerk, sehr schnell auf Ladungstransferprozesse<sup>[13]</sup> und auf dynamische Ladungsdichteverteilungen<sup>[14]</sup> zu reagieren. Dieser Umstand wiederum macht Wasser zu einem vorzüglichen Medium für reaktive chemische, biochemische und elektrochemische Prozesse.



Martin Olschewski studierte Chemie an der Universität Bonn und erhielt sein Diplom 2009. Im Rahmen seiner Diplomarbeit charakterisierte er die Schwingungsenergie-Relaxation von Azidionen in flüssigem bis überkritischem Wasser mithilfe zeitaufgelöster Pump-Probe-Spektroskopie. In seiner Doktorarbeit untersucht er die Wasserstoffbrückendynamik von supramolekularen Systemen mithilfe von 2DIR-Spektroskopie.



Stephan Knop studierte Maschinenbau und Chemie in Aachen und Bonn. Er erhielt sein Diplom 2009 mit einer Arbeit zur Schwingungsdynamik in flüssigen Aminoalkoholen. Im Rahmen seiner Doktorarbeit beschäftigt er sich mit der Entschlüsselung der Moleküldynamik ausgedehnter wasserstoffverbrückter Ketten durch 2DIR-Lochbrennen. Derzeit schließt er seine Doktorarbeit ab und hat bereits ein Stellenangebot der Firma Retsch Technology angenommen.

Da die mit dem H-Brückennetzwerk verbundenen Strukturodynamiken äußerst schnell sind, ist ihre direkte Beobachtung in der Zeitdomäne schwierig. So leistungsfähig die oben erwähnten experimentellen Techniken auch sind, ihnen fehlt schlichtweg die notwendige Zeitauflösung. DRS oder INS liefert zwar wichtige Strukturinformationen, diese sind aber gemittelt über einen längeren Zeitraum, der der Aufnahme der Streudaten geschuldet ist. Um dynamische Parameter wie die Lebensdauer einer Wasserstoffbrücke zu erhalten, müssen die aus Streuexperimenten erhaltenen Spektren an spezielle Linienformen angepasst werden. Leider sind die so erhaltenen Resultate aber nur gültig im Rahmen der Theorie, welche die Verwendung einer bestimmten Linienform rechtfertigt, und die Ergebnisse sind nur in dem Maße zuverlässig, in dem auch die zugrundeliegende Theorie gültig ist. Außerdem kann keine der oben genannten Methoden strukturodynamische Zusammenhänge offenlegen. Es ist in der Tat von großer Bedeutung, ob die Lebensdauer einer Wasserstoffbrücke von ihrer momentanen Konfiguration (z.B. von ihrer O-H...O-Bindungslänge und dem Bindungswinkel) abhängt oder nicht. Somit ist eine Methode erforderlich, die über eine hinreichende Zeitauflösung verfügt, um die Wasserstoffbrückendynamik zu erfassen, und die zudem mit einer besonderen Empfindlichkeit für die Geometrie der Wasserstoffbrücke ausgestattet ist.

Zeitaufgelöste Infrarot(IR)-Spektroskopie mit Femtosekunden(fs)-Laserpulsen<sup>[15]</sup> ist eine Methode, die vollständig diesen Anforderungen genügt. In der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass diese Technik detaillierte Einblicke in die verschiedenen dynamischen Prozesse gewähren kann, die in



Jörg Lindner studierte Physik an der Universität Hannover, wo er 1990 promovierte. Anschließend war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Atom- und Molekülforschung an der Universität Hannover tätig. Ab 1993 arbeitete er zwei Jahre am JILA der University of Colorado als Postdoktorand. Von 1999 bis 2004 schloss er sich der Arbeitsgruppe für biomolekulare und chemische Dynamik am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie an und wurde 2005 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn.



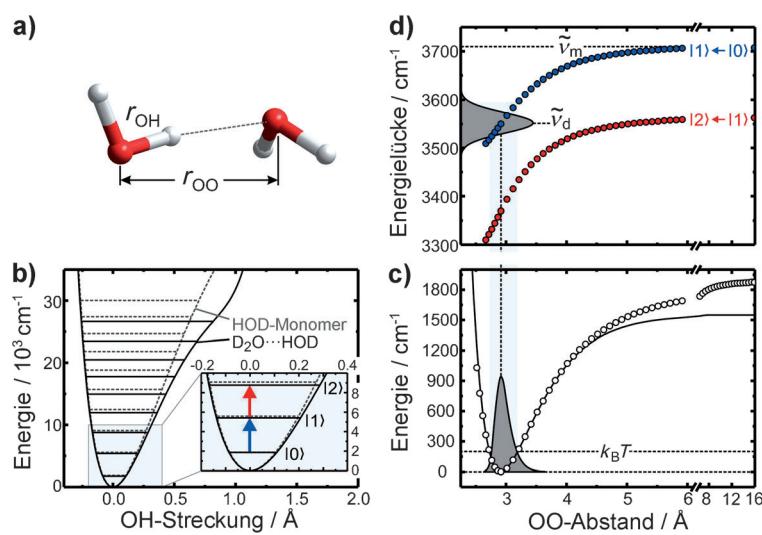
Peter Vöhringer studierte Chemie an der Universität Göttingen, wo er seine Promotion 1991 abschloss. Nach zwei Jahren als Postdoktorand an der University of Pennsylvania wechselte er zur Universität Karlsruhe, wo er sich 1999 in physikalischer Chemie habilitierte. Von 1998 bis 2003 leitete er eine Forschungsgruppe am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen. 2004 wurde er als Professor für Physikalische Chemie an die Universität Bonn berufen, wo er seit 2011 auch als Sprecher des Sonderforschungsbereichs „Chemie an Spinzentren“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft tätig ist.

Wasser ablaufen oder die in der Flüssigkeit durch IR-Strahlung initiiert werden können. Zu diesen grundlegenden Prozessen zählen Moleküldynamiken wie Rotationsdiffusion,<sup>[16]</sup> Relaxation<sup>[17]</sup> und Umverteilung<sup>[18]</sup> von Schwingungsenergie, Hüpfen von Schwingungsanregungen,<sup>[19]</sup> spektrale Diffusion<sup>[20]</sup> oder das Brechen und Knüpfen von Wasserstoffbrücken.<sup>[21]</sup> Diese Experimente wurden dabei häufig durch scharfsinnige Simulationen auf molekularer Ebene unterstützt.<sup>[22]</sup> Anstatt alle diese Aspekte der Dynamik wässriger Systeme nur oberflächlich anzuschneiden, verweisen wir an dieser Stelle auf ausgezeichnete Übersichtsartikel in der neueren Literatur.<sup>[23]</sup> In diesem Aufsatz möchten wir vielmehr die grundlegenden Konzepte der fs-IR-Laserspektroskopie vorstellen und im Besonderen auf ihre zweidimensionalen Variante (2DIR) eingehen,<sup>[24]</sup> die derzeit zur Beobachtung der Wasserstoffbrückendynamik in Echtzeit verwendet wird. Wegen der hohen Komplexität von Wasser, die im Wesentlichen durch die räumliche Ausdehnung und den zufälligen Charakter seines Netzwerks verursacht wird, ist es aufschlussreicher, sich zunächst auf einfache Modellsysteme zu konzentrieren, die nur eine einzige oder nur wenige Wasserstoffbrücken enthalten. Dies ermöglicht es, die spektral-zeitlichen IR-Fingerabdrücke der verschiedenen moleküldynamischen Prozesse besser herauszuarbeiten, die in solchen Netzwerken unabhängig von deren Größe und Dimension simultan ablaufen können.

## 2. OH-Schwingungen als Sonden für Struktur und Dynamik von Wasserstoffbrücken

In einem beliebigen H-verbrückten Donor-Akzeptor-Paar X-H···A kann die intramolekulare X-H-Streckschwingung als empfindliche Sonde für die Struktur von Wasserstoffbrücken verwendet werden. Dies lässt sich leicht durch eine einfache quantenchemische Rechnung an einem der primitivsten wasserstoffverbrückten Modellsysteme veranschaulichen, dem  $C_s$ -symmetrischen, offenen Wasserdimer  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOH}$  (Abbildung 1a).<sup>[25]</sup> In der Folge konzentrieren wir uns speziell auf das dreifach deuterierte Wasserdimer  $\text{D}_2\text{O}\cdots\text{HOD}$ , in dem das einzige verbliebene Proton an der Bildung der Wasserstoffbrücke beteiligt ist.<sup>[26]</sup> Bei der Untersuchung dieses besonderen Isotopologs werden Störungen der Schwingungsstruktur des Dimers unterdrückt, die ansonsten wegen der zahlreichen Kopplungen zwischen den vier kovalenten Bindungen im Bereich der OH-Streckschwingung erfolgen können. Infolgedessen hat die OH-Mode die höchste Schwingungsfrequenz im System, und sie erweist sich als reine Lokalmode.

Auf dem Niveau der hier verwendeten Theorie (RI-MP2/def2-TZVPP) hat die optimierte Struktur eine annähernd lineare H-Brückenkonfiguration mit einem O-H···O-Winkel von  $173^\circ$ , einem intermolekularen O···O-Abstand  $r_{\text{OO}}$  von 2.91 Å und einer intramolekularen OH-Bindungslänge  $r_{\text{OH}}$  im



**Abbildung 1.** Ergebnisse einer quantenchemischen MP2-Rechnung zum Wasserdimers. a) Optimierte Struktur und Kennzeichnung des intramolekularen OH-Abstands  $r_{\text{OH}}$  und der intermolekularen OO-Distanz  $r_{\text{OO}}$ . b) Intramolekulares OH-Streckschwingungspotential des HOD-Monomers (grau gestrichelt) und des  $\text{D}_2\text{O}\cdots\text{HOD}$ -Dimers (schwarz). Die Schwingungseigenzustände sind durch horizontale Linien angegeben. c) Intermolekulares OO-Streckschwingungspotential (Kreise) und dessen Anpassung durch ein Morse-Potential (durchgezogene Linie). Die grau schattierte Fläche repräsentiert die thermische Wahrscheinlichkeitsdichte bei Raumtemperatur. d) Schwingungsenergielücken des Grundtons (blau) und der ersten heißen Bande (rot) als Funktion des intermolekularen OO-Abstands. Die graue Kurve entspricht dem thermisch verbreiterten Infrarot-Absorptionsspektrum der OH-Streckschwingung. m = monomer, d = dimer.

Donor von 0.965 Å. Sodann berechnen wir die elektronische Energie des Dimers als Funktion der OH-Auslenkung, wobei gleichzeitig alle anderen internen Koordinaten festgehalten werden. Daraus erhalten wir ein anharmonisches OH-Streckschwingungspotential, das in Abbildung 1b gezeigt ist. Dies ermöglicht es uns, im Rahmen der adiabatischen Näherung außer den Eigenzuständen auch die Schwingungsübergänge zu identifizieren, die mit der Donor-Wasserstoff-Streckschwingung verknüpft sind.<sup>[27]</sup> Zum Vergleich wurden in analoger Weise auch das OH-Streckschwingungspotential und die Eigenzustände des HOD-Monomers in Abwesenheit des Wasserstoffakzeptors berechnet. Der Grundton der OH-Streckschwingung zwischen den Zuständen mit  $v=0$  und  $v=1$  berechnet sich für das Dimer zu  $3550 \text{ cm}^{-1}$  und für das Monomer zu  $3706 \text{ cm}^{-1}$ . Beide Werte stimmen hervorragend mit experimentellen Daten überein.<sup>[28]</sup> Durch die Wasserstoffverbrückung sind aber nicht nur die Grundtöne, sondern auch die zugehörigen Obertöne (d.h. die Übergänge von  $v=0$  nach  $v=2$ ) und heißen Banden (Übergänge von  $v=1$  nach  $v=2$ ), zu niedrigen Frequenzen als jene des Monomers verschoben. Weiterhin fällt auf, dass die Potentialkurve des Dimers noch anharmonischer als die des Monomers ist, was zu einer weiteren niederfrequenten Verschiebung der Schwingungsübergänge führt.

Die besondere Empfindlichkeit der Donor-OH-Mode für die Gegenwart eines Wasserstoffbrückenakzeptors kann mithilfe einfacher chemischer Vorstellungen und dem Ladungstransfercharakter der Wasserstoffbrücke verstanden werden: Durch die Verschiebung von Elektronendichte vom

nichtbindenden Orbital am Akzeptor-Sauerstoffatom in das antibindende Orbital am Donor wird die OH-Bindung geschwächt, das Potential entlang des OH-Abstandes weicher und die OH-Frequenz verringert. Für das Wasserdimer können diese Zusammenhänge quantitativ erhalten werden, indem man zunächst einen relaxierten Schnitt (relaxed scan) durch die 12-dimensionale Potentialhyperfläche des Systems entlang des intermolekularen O···O-Abstandes  $r_{\text{OO}}$  berechnet (Abbildung 1c). Konkret wurden hier für jeden Wert von  $r_{\text{OO}}$  die verbleibenden elf Kernfreiheitsgrade geometrisch derart relaxiert, dass die elektronische Energie unter Erhalt der  $C_s$ -Symmetrie des Dimers minimal wird.

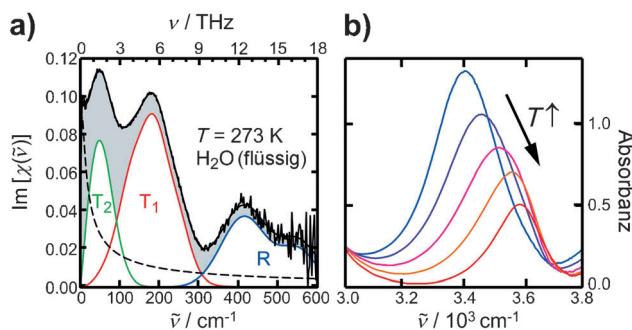
Es stellt sich heraus, dass die Bewegung entlang des O···O-Abstandes gebunden ist, da auf sie eine Rückstellkraft wirkt. (Die Bindungsenergie der H-Brücke beträgt  $1875 \text{ cm}^{-1}$ , gleichbedeutend mit  $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .) Da diese Bewegung die Länge der H-Brücke moduliert, kann der Freiheitsgrad auch angemessen als „Wasserstoffbrücken-Streckschwingung“ bezeichnet werden. Eine Anpassung der Computerdaten durch ein Morse-Potential in der Nähe des Minimums liefert eine anharmonische Frequenz dieser Mode von  $160 \text{ cm}^{-1}$ . Im Rahmen der adiabatischen Näherung kann nun für jeden intermolekularen Abstand eine Analyse der OH-Lokalmode durchgeführt werden. Eine solche Behandlung liefert die Abhängigkeit der Schwingungsmannigfaltigkeit des Donors von der Geometrie der Wasserstoffbrücke, welche die beiden Moleküle zusammenhält. Abbildung 1d zeigt die Energielücken (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Grundtons ( $|1\rangle \leftarrow |0\rangle$ ) und der ersten heißen Bande ( $|2\rangle \leftarrow |1\rangle$ ) der anharmonischen intramolekularen OH-Streckschwingung in Abhängigkeit vom O···O-Abstand. Letzterer repräsentiert wiederum die anharmonische intermolekulare Streckschwingung der Wasserstoffbrücke.

Man erkennt, dass die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  des Grundtons der OH-Streckschwingung bis ungefähr  $3.5 \text{ Å}$  annähernd linear mit dem O···O-Abstand korreliert. Mit fortschreitender intermolekularer Trennung hängt  $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  jedoch immer schwächer von  $r_{\text{OO}}$  ab, um schließlich asymptotisch die spektrale Lage des OH-Grundtons des HOD-Monomers in der Gasphase ( $3705 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erreichen. Ähnliche Rechnungen können auch für weitere Koordinaten durchgeführt werden, die die intermolekulare Konfiguration des Dimers definieren, beispielsweise für die beiden O···H-O-Winkel (innerhalb der sowie senkrecht zur  $C_s$ -Spiegelebene). Auch solche Bewegungen sind schwach gebunden und können näherungsweise als „Wasserstoffbrücken-Knickschwingungen“ bezeichnet werden. Wie schon zuvor gibt es auch hier wieder Zusammenhänge zwischen der Übergangsfrequenz der intramolekularen OH-Streckschwingung und den Koordinaten der intermolekularen Biegeschwingungen, welche die Geometrie des Dimers spezifizieren.

Bislang haben wir nur den Zusammenhang zwischen den intramolekularen OH-Streckschwingungsanregungen und der intermolekularen H-Brückenkonfiguration im Rahmen einer quantenchemischen Rechnung bei null Kelvin und anhand eines einfachen Wasserdimers diskutiert. Solche Rechnungen wurden durch experimentelle hochauflösende Spektroskopie an isolierten wasserstoffverbrückten Clustern in der Gasphase genauestens auf den Prüfstand gestellt.<sup>[29]</sup>

Wenngleich wir noch weit von einer Behandlung des flüssigen Wassers entfernt sind, lassen sich doch einige Merkmale der bis hierher diskutierten Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen auch in der Schwingungsspektroskopie kondensierter Phasen nachweisen. Zunächst sind die intermolekularen Freiheitsgrade, die mit dem Biegen oder Strecken von Wasserstoffbrücken verknüpft sind, spektroskopisch aktiv. Gemäß den obigen Rechnungen am Wasserdimer haben sie Schwingungswellenzahlen um etwa  $\tilde{\nu} 200 \text{ cm}^{-1}$  (6 THz). Die Beobachtung dieser Moden durch Lichtabsorption erfordert daher den Einsatz spektroskopischer Methoden im fernen Infrarot<sup>[30]</sup>, dem sog. Terahertz-Bereich.<sup>[31]</sup> Alternativ könnte auch niederfrequente Raman-Streuung durchgeführt werden, um diese Freiheitsgrade nachzuweisen.<sup>[32]</sup>

Abbildung 2a zeigt ein depolarisiertes Raman-Spektrum von flüssigem Wasser, das bei einer Temperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes mithilfe optischer Kerr-Effekt-(OKE)-Femtosekundenspektroskopie aufgenommen wurde.<sup>[33]</sup> Als echte Fourier-Methode ist die OKE-Spektroskopie



**Abbildung 2.** Schwingungsspektren von flüssigem Wasser. a) Intermolekulares (THz)-Spektrum von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  nahe dem Schmelzpunkt aus Raman-induzierter optischer Kerr-Effekt-Spektroskopie. Das Spektrum wurde numerisch in Beiträge der Libration (R) und eingeschränkter Translation ( $T_1$  und  $T_2$ ) zerlegt. b) Intramolekulares Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich von HOD in flüssigem bis überkritischem schwerem Wasser für verschiedene Temperaturen.

in der Lage, störende Beiträge der elastischen Rayleigh-Streuung vollständig zu unterdrücken. Sie ist daher besser zur Bestimmung von hochgenauen Bandenformen niederfrequenter Moden geeignet als frequenzaufgelöste Lichtstreuung, besonders bei kleinen Raman-Streuquerschnitten. Das OKE-Spektrum von flüssigem Wasser besteht im Wesentlichen aus drei recht breiten und nahezu strukturlosen Banden. Eine Bande R erstreckt sich von  $350 \text{ cm}^{-1}$  bis weit außerhalb des freien experimentellen Spektralbereiches von ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Sie hat ihren Ursprung in den Librationsfreiheitsgraden der Flüssigkeit, d.h. der Rotationsbewegung der Wasserteilchen, die durch Wasserstoffbrücken zu ihren nächsten Nachbarmolekülen behindert wird (gehinderte Rotation). Eine weitere, bei  $180 \text{ cm}^{-1}$  zentrierte Bande  $T_1$  wird durch die gehinderte Translation der Wassermoleküle parallel zur Wasserstoffbrücke verursacht. Dieser Freiheitsgrad führt zu einem periodischen Dehnen und Stauchen der Wasserstoffbrücke und kann daher auf die oben diskutierte grundlegende Bewegung des Wasserdimers entlang des intermolekularen Abstandes  $r_{\text{OO}}$  zurückgeführt werden.

Schließlich wird eine dritte Bande  $T_2$  mit einem Maximum bei  $49\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die sich ebenfalls infolge einer gehinderten Translation der Wassermoleküle ergibt. Jedoch ist diese Translation senkrecht zu den H-Brücken gerichtet und führt zu einer Deformation der nichtkovalenten Bindung. Daher wird sie mit der zuvor erwähnten Wasserstoffbrücken-Biegeschwingung in Verbindung gebracht.

Während die zwischenmolekularen Bewegungen isolierter Wasserdimere rein periodisch sind, sind sie in der dichten Flüssigkeit durch Wechselwirkungen der H-verbrückten Paare mit Nachbar teilchen stark gestört. Darüber hinaus sind die intermolekularen Freiheitsgrade hochgradig kollektiv. Sie bestehen nicht nur aus Bewegungen von H-verbrückten Paaren sondern auch aus solchen von größeren Strukturen, deren räumliche Abmessungen vergleichbar sind mit den O···O-Abständen übernächster Nachbarn in der Flüssigkeit.<sup>[32]</sup> Beschreibt man die kondensierte Phase im Rahmen der klassischen Moleküldynamik und reduziert man gleichzeitig das komplexe Vielteilchenproblem auf paarweise Wechselwirkungen (eine eindimensionale Projektion dieser Paarwechselwirkung auf den Abstand  $r_{OO}$  ist in Abbildung 1c gezeigt), kann der Einfluss der thermischen Anregungen auf das Schwingungsspektrum wie folgt skizziert werden. Bei Raumtemperatur beträgt die thermische Energie ca.  $200\text{ cm}^{-1}$ , was die in Abbildung 1c als graue Fläche gekennzeichnete Verteilung von Wasserstoffbrückenlängen zur Folge hat. Diese wiederum führt zu einer ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  breiten Verteilung der Grundtonwellenzahl der OH-Streckschwingung und damit zu einer entsprechend verbreiterten Absorptionsbande im IR-Spektrum (siehe graue Fläche in Abbildung 1d). Ganz allgemein können wir also konstatieren: Die starke Kopplung zwischen intra- und intermolekularen Freiheitsgraden aufgrund der Wasserstoffbrücke führt im Vergleich zur Gasphase 1) zu einer niederfrequenten Verschiebung und 2) zu einer spektralen Verbreiterung der OH-Streckschwingungsresonanz. Schließlich erhöht sich noch deutlich die IR-Aktivität der OH-Mode des Donor-Akzeptor-Komplexes gegenüber der des isolierten Donors wegen des Ladungstransfer-Charakters der Wasserstoffbrücke.

Blicken wir nun in die Zeitdomäne: Wären wir in der Lage, ein einzelnes Wasserdimer (aus einem ganzen Ensemble gleichartiger Dimere) zeitlich zu verfolgen, würden wir feststellen, dass seine intermolekulare Bewegung vollends stochastischer Natur ist. In Wirklichkeit vollführt das ausgewählte Paar eine Brownsche Molekularbewegung entlang der Abstandskoordinate  $r_{OO}$  während die Nachbar teilchen in unregelmäßiger Weise an der Wasserstoffbrücke zerrn und schieben, wodurch das Donor-Streckschwingungspotential, die OH-Schwingungsfrequenz und die entsprechende Anharmonizität zufällig moduliert werden. Dieses Phänomen wird adäquat als „spektrale Diffusion“ bezeichnet, da die Resonanz der OH-Streckschwingung des markierten Wasserdimers stochastisch schwankt, während wir es kontinuierlich mit fortschreitender Zeit beobachten.

Nachdem wir die intermolekularen Freiheitsgrade wasserstoffverbrückter Systeme und deren Kopplung an die hochfrequenten intramolekularen Streckschwingungsmoden des Donors genauer kennengelernt haben, richten wir nun unser Augenmerk auf das Infrarotsorptionsspektrum der

OH-Streckschwingung von monodeuteriertem Wasser, HOD, das in geringer Konzentration in flüssigem bis überkritischem schwerem Wasser D<sub>2</sub>O gelöst ist (Abbildung 2b). Bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar ist das Spektrum bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  maximal und somit gegenüber dem der HOD-Gasphase um mehr als  $300\text{ cm}^{-1}$  niederfrequent verschoben. Seine spektrale Halbwertsbreite beträgt ca.  $220\text{ cm}^{-1}$ . Bei einer Erhöhung der Temperatur von ca. 300 bis auf 670 K betritt man die überkritische Phase des Lösungsmittels D<sub>2</sub>O. Das Spektrum verliert dabei an Intensität, es verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, und seine Bandbreite nimmt deutlich ab. Dies lässt sich mithilfe von Abbildung 1 qualitativ verstehen: Durch Erhitzen der Probe wird die Teilchendichte verringert, und der mittlere Abstand zwischen den Molekülen nimmt zu. Folglich verschiebt sich die Absorptionsbande wegen der abnehmenden Dichte zu höheren Frequenzen. Kandratsenka et al.<sup>[34]</sup> ermittelten für Wasser einen Zusammenhang zwischen der OH-Streckschwingungsfrequenz und dem mittleren O···O-Abstand zum nächsten Nachbarn, der sich auf experimentelle IR-spektroskopische Daten für HOD in flüssigem bis überkritischem D<sub>2</sub>O stützt und dabei im Wesentlichen Frequenz-Struktur-Korrelationen bestätigt, die aus unterschiedlichen, rein theoretischen Ansätzen für Wasser erhalten wurden.<sup>[20b, 22d,f]</sup> Folgendes muss an dieser Stelle jedoch noch betont werden: Selbst wenn man im Besitz einer solchen Frequenz-Struktur-Korrelation für das gerade untersuchte wasserstoffverbrückte System ist, das lineare Absorptionsspektrum (gemessen mit einem konventionellem FTIR-Spektrometer) kann lediglich einen Einblick in die gemittelte Struktur und möglicherweise noch in die Verteilung von H-verbrückten Strukturen liefern – aber niemals mehr! Um Informationen über die zugrunde liegenden thermisch induzierten Dynamiken innerhalb dieser Verteilung von Strukturen zu erhalten, d. h. in die eigentliche Struktur dynamik der Wasserstoffbrücke, benötigen wir Methoden, die über lineare Absorptionsspektristik hinausgehen. Zur Behandlung solcher Fragestellungen wurde die zeitaufgelöste zweidimensionale Spektroskopie (2DIR) mit ultraschnellen infraroten Laserpulsen entwickelt und in den letzten Jahren erfolgreich angewendet.

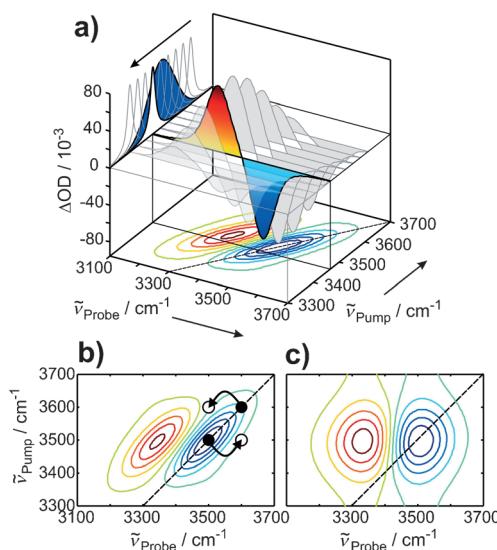
### 3. Zweidimensionale Infrarotspektroskopie

Die grundlegenden Ideen der 2DIR-Spektroskopie werden in diesem Abschnitt erläutert. Man betrachte eine molekulare Probe und die IR-Absorptionsbande ihrer OH-Streckschwingung, die aus einer breiten, inhomogenen Verteilung von Wasserstoffbrückengeometrien resultiert. Mit dem Begriff „inhomogen“ weisen wir darauf hin, dass die individuellen OH-Oszillatoren nicht der spektralen Diffusion<sup>[35]</sup> unterliegen. Ihre Bewegung entlang der intermolekularen Koordinaten ist quasi eingefroren, und somit sind ihre individuellen Schwingungsfrequenzen zeitlich invariant. Wenn ein spektral schmalbandiger Laserpuls (Pump-Puls, Pulsdauer 300–500 fs), dessen Mittenfrequenz  $\nu_{\text{Pump}}$  innerhalb der OH-Resonanz liegt, mit der Messlösung wechselwirkt, werden einige der Moleküle die IR-Photonen absorbieren und vom Schwingungsgrundzustand ( $v=0$ ) in ihren ersten

angeregten Schwingungszustand ( $v=1$ ) angehoben. Man beachte, dass nur solche Moleküle Photonen absorbieren können, deren OH-Streckschwingungsgrundton augenblicklich innerhalb der Bandbreite des Laserpulses liegt. Deshalb wird der Anregungspuls wegen der oben diskutierten Frequenz-Struktur-Korrelation aus der breiten Verteilung von H-Brückengeometrien nur ein kleines Teilensemble von Molekülen herausselektieren, die alle recht ähnliche Wasserstoffbrückenlängen und -winkel aufweisen.<sup>[36]</sup> Da der Schwingungsgrundzustand dieser photoelektrierten Moleküle entleert ist, ist die Messprobe bei der Frequenz der Anregung optisch ausgeblendet. Messen wir also das IR-Spektrum der Probe unmittelbar nach der Bestrahlung mit dem Pump-Puls erneut, beobachten wir bei der Pump-Frequenz eine gegenüber dem konventionellen IR-Spektrum vermindernde Absorption (das sog. „Grundzustandsloch“).<sup>[37]</sup> Das Spektrum der Messlösung wird mit einem zweiten ultrakurzen IR-Laserpuls (Probe-Puls) gemessen, dessen Bandbreite idealerweise ausreicht, um das gesamte lineare Absorptionsspektrum der Substanz abzudecken. Zusätzlich kann die Ankunftszeit des Probe-Pulses in der Messlösung in Bezug zum Pump-Puls variabel eingestellt werden. Die experimentelle Observable ist dann die pump(puls)-induzierte Absorbanz  $\Delta OD(\nu_{\text{Pump}}, \nu_{\text{Probe}}, \tau)$  der Messlösung, d. h. die Differenz ihrer optischen Dichten  $OD$ <sup>[38]</sup> in An- und Abwesenheit des Pump-Pulses als Funktion der Pump- und Probe-Frequenzen sowie als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen Anregung und Nachweis.

In der hier verwendeten Schreibweise entspricht das Grundzustandsloch (präziser, die verminderde Absorption des Übergangs  $v=0 \rightarrow 1$ ) also einer negativen  $\Delta OD$ . Da der Pump-Puls den ersten angeregten Schwingungszustand der OH-Streckschwingung bevölkert, tritt ein zusätzlicher Signalbeitrag mit negativer  $\Delta OD$  auf, der von der stimulierten Emission des Übergangs  $v=1 \rightarrow 0$  herrührt und vom Grundzustandsloch nicht zu unterscheiden ist. Schließlich gibt es noch einen dritten Signalbeitrag mit positivem Vorzeichen, der durch die Absorption von Licht aus dem angeregten Zustand gemäß  $v=1 \rightarrow 2$  entsteht. Dieser ist gegenüber Grundzustandsloch und stimulierter Emission wegen der intrinsischen Anharmonizität der Schwingung niederfrequent verschoben. Die gesamte pump-induzierte Absorbanz ist schematisch in Abbildung 3a dargestellt (siehe Spektrum mit Farbverlauf) für den hypothetischen Fall einer um  $3500 \text{ cm}^{-1}$  zentrierten Absorptionsbande (blau) und eines repräsentativen Anregungspulses (weiß), der auf die niederfrequente Flanke der Resonanz abgestimmt wurde. Das vollständige 2DIR-Spektrum lässt sich dann durch sukzessives Aufnehmen einer ganzen Reihe solcher pump-induzierten Infrarotspektren für eine Vielzahl schmalbandiger Pump-Pulse mit leicht unterschiedlichen Mittenfrequenzen konstruieren. Dabei bleibt zunächst die Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls festgehalten. Wie in Abbildung 3a (unten gezeigt), wird die vollständige Fläche von  $\Delta OD(\nu_{\text{Pump}}, \nu_{\text{Probe}})$  typischerweise als Konturdiagramm in der  $(\nu_{\text{Pump}}, \nu_{\text{Probe}})$ -Ebene dargestellt.

Da wir eine inhomogen verbreiterte OH-Streckschwingungsbande angenommen haben, die sich aus einer statischen Verteilung intermolekularer O-H···O-Abstände und -winkel



**Abbildung 3.** 2DIR-Spektroskopie. a) Eine Folge von infraroten Lochbrennspktren, erhalten durch Verschieben eines schmalbandigen Pump-Pulses über eine Schwingungsresonanz (Details siehe Text). b,c) Konturdarstellung von 2DIR-Spektren bei früher (b) und später Wartezeit (c). Die spektrale Diffusion sorgt für eine zufällige spektrale Umverteilung der Frequenzen der Grundtöne und der transienten Absorption.

ergibt, wird die spektrale Lage von Grundzustandsloch und stimulierter Emission auf der Probe-Frequenzachse streng der Anregungsfrequenz folgen. Dadurch sind die spektralen 2DIR-Höhenlinien entlang der Diagonalen ( $\nu_{\text{Pump}} = \nu_{\text{Probe}}$ ; Abbildung 3b) gestreckt. Vorausgesetzt die Anharmonizität innerhalb des Absorptionsprofils ändert sich nicht, zeigen die Höhenlinien der  $v=1 \rightarrow 2$ -Absorption des angeregten Zustandes dieselbe Neigung. Sie sind jedoch wegen des anharmonischen Charakters der Schwingung entlang der  $\nu_{\text{Probe}}$ -Achse niederfrequent zur Diagonalen verschoben. Bereits unsere Rechnungen am Wasserdimmer zeigten jedoch bei gründlicher Betrachtung von Abbildung 1d, dass ein sich schrittweise annähernder H-Brückenakzeptor nicht nur die Frequenz der OH-Streckschwingung verringert, sondern auch die Anharmonizität des Donors vergrößert. Folglich sollte in 2DIR-Spektren inhomogener wasserstoffverbrückter Systeme die anharmonisch verschobene Absorption noch stärker geneigt sein als die Diagonale.

Bislang haben wir nur das 2DIR-Spektrum diskutiert, das unmittelbar nach der Absorption des Pump-Photons aufgenommen wurde, also bei einer Pump-Probe-Verzögerungszeit von null. Aber was passiert, wenn wir einige Zeit verstreichen lassen, bevor wir die pump-induzierte Absorbanz  $\Delta OD(\nu_{\text{Pump}}, \nu_{\text{Probe}}, \tau)$  aufzeichnen? Die durch den Pump-Puls verursachte überschüssige Bevölkerung des  $v=1$ -Zustandes muss abklingen, um die Gleichgewichtsverteilung, die vor der Infrarotanregung herrschte, wiederherzustellen. Doch was passiert darüber hinaus mit dem 2DIR-Spektrum, wenn sich die Frequenzen der Schwingungsübergänge der individuellen OH-Oszillatoren mit der Zeit verändern? Dies kann z. B. durch thermische Anregung und durch die Brownsche Molekularbewegung entlang der intermolekularen O···O-Abstände verursacht werden. In diesem Fall verlieren die ein-

zernen OH-Oszillatoren die Information bezüglich der Frequenz der IR-Photonen, die sie zum Zeitnullpunkt absorbiert haben.

Um den Zusammenhang zwischen Frequenz und Struktur des Wasserdimers (Abbildung 1d) noch einmal aufzugreifen, betrachten wir eine Hydroxygruppe, die am zeitlichen Nullpunkt durch einen bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  zentrierten Pump-Puls angeregt werden kann, weil sie in einer H-Brücke mit einem intermolekularen O··O-Abstand von  $2.65\text{ \AA}$  gebunden ist. Aufgrund von thermischer Bewegung könnte sie aber zu einem späteren Zeitpunkt an einer viel längeren Wasserstoffbrücke mit einem intermolekularen Abstand von beispielsweise  $3.20\text{ \AA}$  beteiligt sein. Forthin kann sie nicht mehr ein  $3500\text{-cm}^{-1}$ -Photon absorbieren, weil ihr Streckenschwingsungsgrundton  $\nu=0\rightarrow 1$  auf die veränderte intermolekulare Konfiguration durch Verschiebung nach  $3600\text{ cm}^{-1}$  reagiert hat. Vorausgesetzt, dass dieser OH-Oszillatator seine Schwingsanregung während der folgenden Zeitspanne beibehält, liefert er nunmehr eine stimulierte Emission (d.h. eine negative  $\Delta\text{OD}$ ) bei einer um  $100\text{ cm}^{-1}$  höheren Probe-Frequenz (Abbildung 3b). Andererseits kann zum Zeitnullpunkt ein OH-Oszillatator mit einer Energielücke  $\nu=0\rightarrow 1$  von  $3600\text{ cm}^{-1}$  den Pump-Puls bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  nicht absorbieren. Dennoch könnte er bei dieser Frequenz das Probe-Licht absorbieren, falls er innerhalb der Pump-Probe-Verzögerungszeit eine Stauchung seiner Wasserstoffbrücke erfährt, die seine OH-Streckenschwingsresonanz gerade um  $100\text{ cm}^{-1}$  niederfrequent verschiebt. Dieser Oszillatator wird somit zumindest teilweise das Grundzustandsloch auffüllen, das ursprünglich durch den Pump-Puls bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  gebrannt wurde.

Mit anderen Worten: Die mit der Wasserstoffbrückendynamik verknüpfte spektrale Diffusion homogenisiert die OH-Streckenschwingsresonanz mit zunehmender Verzögerung zwischen Anregung und Nachweis. Dies führt zu einer Verbreiterung des Grundzustandslochs, und dessen spektrale Form wie auch dessen Lage werden unabhängig von der Anregungsfrequenz. Dasselbe Phänomen wird auch im Spektralbereich der Absorption  $\nu=1\rightarrow 2$  des angeregten Zustands beobachtet. Infolgedessen verändert sich die Form der 2DIR-Konturen von „diagonal geneigt“ am Zeitnullpunkt (typisch für eine inhomogene Resonanz, siehe auch Abbildung 3b) zu „vertikal gestreckt“ bei unendlicher Verzögerung (typisch für eine homogene Resonanz, siehe auch Abbildung 3c). Die Geschwindigkeit, mit der die diagonale Neigung der Konturlinien verschwindet, liefert unmittelbare und quantitative Auskunft über die Dynamik der spektralen Diffusion sowie des Verlusts an Information bezüglich der IR-Anregungsfrequenz, die im Ensemble von OH-Oszillatoren gespeichert werden kann.<sup>[39]</sup>

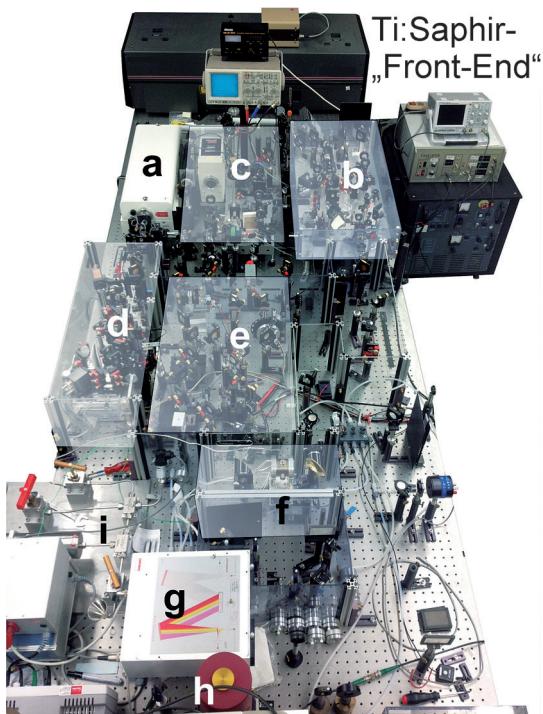
Dieser dynamischen Entwicklung der 2DIR-Bandenform ist ein zeitliches Abklingen der Amplituden der beiden Signalbeiträge (Grundzustandsloch und stimulierte Emission einerseits sowie anharmonisch verschobene  $\nu=1\rightarrow 2$ -Absorption andererseits) überlagert. Der Zerfall geht auf die endliche Lebensdauer des angeregten  $\nu=1$ -Zustandes zurück und ist ultimativ verknüpft mit einer Wiederbevölkerung des Schwingsgrundzustands, der ursprünglich vom Pump-Puls teilentleert wurde. Die Dynamik der Besetzungsrelaxation

hängt dabei vom molekularen System selbst, von seiner detaillierten Schwingungsstruktur und natürlich von der Wahl des Lösungsmittels ab.<sup>[40]</sup> Besonders faszinierend an der 2DIR-Spektroskopie ist nun, dass sie die Möglichkeit eröffnet, die Lebensdauer des  $\nu=1$ -Zustands in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz zu bestimmen (und zwar durch Messung des zeitlichen Zerfalls der Absorption  $\nu=1\rightarrow 2$ ). Somit ermöglicht sie, Schwingungsdynamik als Funktion der Wasserstoffbrückengeometrie aufzuklären, die durch den Pump-Puls photoelektiert wurde. Dies setzt allerdings voraus, dass zumindest zu frühen Verzögerungszeiten die IR-Resonanz in der Tat auch inhomogen verbreitert ist.

Während der letzten Jahre haben sich unser theoretisches Verständnis und die instrumentelle Praxis der 2DIR-Spektroskopie enorm weiterentwickelt.<sup>[24b]</sup> Das oben erwähnte dynamische Lochbrennexperiment, das ursprünglich von Hamm et al.<sup>[41]</sup> entwickelt wurde, basiert auf dem Durchstimmen eines schmalbandigen Pump-Pulses über das lineare Absorptionsprofil der Messlösung. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in einer relativ schlechten Zeitauflösung, die naturgemäß durch das Fourier-Theorem beschränkt ist. Er lässt sich umgehen, indem der schmalbandige (und zeitlich eher lange) Anregungspuls durch ein kohärentes Paar spektral breitbandiger und somit kürzerer Pump-Pulse ersetzt wird.<sup>[42]</sup> Dadurch regt man die Probe mit einem Infrarot-Frequenzkamm an, dessen spektraler Linienabstand proportional zur inversen Verzögerungszeit  $t_1$  zwischen den beiden Pulsen ist. Bei diesem Ansatz übernimmt die Zeitspanne  $t_2$  zwischen dem zweiten Pump-Puls und dem Probe-Puls die Rolle der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Nachweis im Lochbrennexperiment. Sie wird oftmals auch als Wartezeit bezeichnet. Nimmt man nun mit interferometrischer Genauigkeit einen Satz von Pump-Probe-Spektren für jeden zeitlichen Abstand des kohärenten Pulspaars auf und führt nachfolgend eine Fourier-Transformation der Daten entlang  $t_1$  durch, erhält man das vollständige 2DIR-Spektrum für die vorgegebene Wartezeit  $t_2$ . Einen detaillierten Vergleich zwischen den beiden Techniken 2DIR-Lochbrenn- und Fourier-Transform-2DIR-Spektroskopie führten Cervetto et al. durch.<sup>[43]</sup> Ein Foto des 2DIR-Spektrometers an der Universität Bonn ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Es verdeutlicht die instrumentelle Komplexität dieser hochmodernen Technik und zeigt, dass es noch enormer Anstrengungen bedarf, um diese Methode zur routinemäßigen Analyse in der chemischen Forschung zu etablieren. Gleichwohl ist bereits ein erstes, auf akusto-optischen Pulsformern basierendes Spektrometer kommerziell erhältlich, das mit ultraschnellen Laserquellen im mittleren Infrarot betrieben werden kann.<sup>[44]</sup>

#### **4. Ein schwach gekoppeltes Paar zweier Wasserstoffverbrückter Hydroxygruppen**

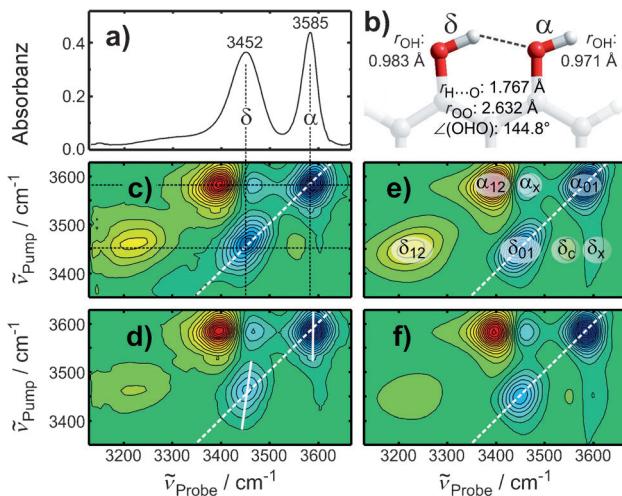
Um den Einfluss von Wasserstoffbrücken auf die Schwingungsspektren komplexerer Systeme wie flüssigen Wassers besser zu verstehen, ist es hilfreich, zunächst die räumliche Komplexität des Wasserstoffbrückennetzwerkes systematisch zu erhöhen. Wir beginnen deshalb zunächst mit einem einfachen wasserstoffverbrückten „Dimer“ aus zwei



**Abbildung 4.** Fourier-Transform-fs-2DIR-Spektrometer. Ultrakurze Lichtimpulse eines Ti:Saphir-Lasersystems pumpen synchron zwei unabhängig voneinander durchstimmbare Lichtquellen im mittleren Infrarot (a und b). Ihre Pulsennergien und Spektren werden während der Messdatenerfassung fortlaufend durch eine Diagnostik (c) angezeigt. Ein Mach-Zehnder-Interferometer (d) erzeugt ein kohärentes Paar ultrakurzer Pump-Pulse, die in (e) zu einem ultrakurzen Probe-Puls variabel verzögert werden können. Die drei Pulse überlappen räumlich in der Messlösung (f). Der Probe-Puls wird durch einen Gittermonochromator (g) spektral zerlegt und seine frequenzabhängige Intensität durch einen Zieldendetektor (h) gemessen. Außerdem können die thermodynamischen Zustandsbedingungen der Messlösung (Druck und Temperatur) kontrolliert werden (i).

Hydroxyoszillatoren. Die nichtkovalente Wechselwirkung kann dabei durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke eines Diols wie 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) dargestellt werden. Um störende Wechselwirkungen des Systems mit der Umgebung weitestgehend zu unterdrücken, kann ein unpolares Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff zum Einsatz kommen. Das FTIR-Spektrum im Spektralbereich der OH-Streckschwingungen von DHN und die durch DFT-Rechnungen gewonnenen Strukturdaten sind in Abbildung 5 a,b dargestellt. Die Molekülgeometrie ist vollkommen planar, und die Parameter der Inter-Hydroxy-Konfiguration lassen auf eine Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke schließen, die der des Wasserdimers ähnelt. Tatsächlich zeigt sich, dass im Rahmen des DFT-Niveaus RI-BP86/def2-TZVPP ein planares  $C_{2v}$ -symmetrisches DHN-Konformer mit zwei freien OH-Gruppen energetisch um  $2180\text{ cm}^{-1}$  höher liegt als das in Abbildung 5 b gezeigte Konformer mit global niedrigster Energie.

Das FTIR-Spektrum besteht aus zwei deutlich voneinander getrennten OH-Streckschwingungsbanden. Die eher schmalbandige und hochfrequente Bande wird von der Hy-



**Abbildung 5.** 2DIR-Spektroskopie von 1,8-Dihydroxynaphthalin. a) Lineares Absorptionsspektrum im OH-Streckschwingungsbereich. b) DFT-optimierte Geometrie und Strukturparameter der Wasserstoffbrücke. c) und d) 2DIR-Spektren nach 600 fs bzw. 2.0 ps. e) und f) Zu gehörige simulierte Spektren mit Zuordnung der Banden.

droxygruppe verursacht, die als H-Brückenakzeptor fungiert (in der Folge als  $\alpha$ -OH oder „freies“ OH bezeichnet). Die breitere, niedrfrequente Bande kann hingegen zweifelsfrei auf die Hydroxygruppe zurückgeführt werden, die als H-Brückendonor agiert ( $\delta$ -OH oder gebundenes OH). Die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen und die Breite der  $\delta$ -Bande sind im Einklang mit den obigen Überlegungen zum Wasserdimer. Das 2DIR-Lochbrennspektrum bei der frühesten Verzögerungszeit von 600 fs ist in Abbildung 5c dargestellt. Es zeigt entlang der Diagonalen zwei negative Peaks ( $\alpha_{01}$  und  $\delta_{01}$ ), die ihre Ursache im Grundzustandsausbleichen und in der stimulierten Emission der beiden Oszillatoren  $\alpha$  und  $\delta$  haben. Die hierzu gehörigen Absorptionen der angeregten Zustände erscheinen als positive Signalbeiträge um ca. 180 bzw.  $220\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen entlang der Detektionsachse verschoben ( $\alpha_{12}$  und  $\delta_{12}$ ). Alle vier Beiträge sind deutlich in Richtung der Diagonalen geneigt, was eine erhebliche inhomogene Verbreiterung und eine unvollständige spektral-diffusiven Homogenisierung der Absorptionsbande nach 600 fs anzeigen.

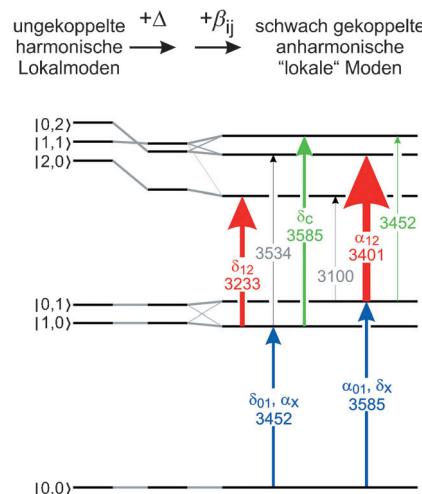
Nach 2.0 ps hat sich das 2DIR-Spektrum beträchtlich verändert (Abbildung 5d). Zunächst ist die diagonale Streckung des  $v=0 \rightarrow 1$ -Peaks des freien OH vollständig verschwunden, während für den entsprechenden Signalbeitrag des gebundenen OH noch eine geringe Neigung wahrnehmbar ist. Dies deutet darauf hin, dass der Donor-OH-Oszillator einer anderen spektralen Diffusionsdynamik unterliegt als die freie, als Akzeptor agierende Hydroxygruppe. Wir können diese Beobachtung auf eine bei thermischen Bedingungen unterschiedliche Beweglichkeit der beiden OH-Gruppen zurückführen. Während das  $\alpha$ -OH weit aus der Molekülebene herausdrehen kann, ist das  $\delta$ -OH konformativ durch die Wasserstoffbrücke fixiert. Des Weiteren fällt auf, dass die positiven und negativen Signalamplituden der gebundenen Hydroxygruppe gegenüber denen der freien OH-

Gruppe beträchtlich abgeklungen sind. Man beachte, dass die in Abbildung 5 c,d gezeigten Spektren jeweils auf den Diagonalpeak des  $\alpha$ -OH normiert sind. Dieser Befund belegt eindeutig, dass der  $v=1$ -Zustand der gebundenen Hydroxygruppe eine kürzere Lebensdauer hat als der des freien OH. Es hat den Anschein, als würde die Wasserstoffverbrückung die Dynamik der Schwingungsrelaxation beschleunigen.

Überraschenderweise wird noch ein weiterer, deutlich ausgeprägter und völlig unerwarteter negativer Peak ( $\alpha_x$ ) bei Anregung des freien OH und Nachweis des gebundenen OH beobachtet ( $\nu_{\text{Pump}} = 3585 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{Probe}} \approx 3460 \text{ cm}^{-1}$ ). Eine Erklärung für diesen prompten Kreuzpeak erfordert, dass die beiden Hydroxyoszillatoren miteinander gekoppelt sind und sich einen gemeinsamen Schwingungsgrundzustand teilen. Durch Anregen der  $\alpha$ -Bande wird also nicht nur der  $v=0$ -Zustand des Akzeptors, sondern auch der des Donors ausgeblichen, oder anders ausgedrückt, das  $\delta$ -OH „spürt“ die Schwingungsanregung des  $\alpha$ -OH. Quantitativ kann die Kopplungsstärke unter anderem aus quantenchemischen Rechnungen bestimmt werden. Dazu wird die elektronische Energie  $V(r_a, r_\delta)$  von DHN in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie als Funktion der beiden OH-Bindungslängen  $r_a$  und  $r_\delta$  berechnet. Während man aus den zweiten Ableitungen  $\partial^2 V(r_a, r_\delta)/\partial r_a^2$  und  $\partial^2 V(r_a, r_\delta)/\partial r_\delta^2$  die Quadrate der harmonischen Frequenzen  $\nu_a$  und  $\nu_\delta$  der beiden lokalen OH-Oszillatoren erhält, ist die gemischte partielle Ableitung  $\partial^2 V(r_a, r_\delta)/\partial r_a \partial r_\delta$  proportional zu deren Kopplung  $\beta$ .<sup>[27,45]</sup> Beim oben genannten Niveau der DFT-Theorie ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von  $-8 \text{ cm}^{-1}$  für die beiden OH-Streckschwingungen von DHN. Im Lichte einer Gesamtaufspaltung der beiden IR-Banden von  $133 \text{ cm}^{-1}$  ist diese Kopplung eher klein, und die beiden Streckschwingungen sollten immer noch als lokale Moden betrachtet werden. Die Wechselwirkung ist jedoch ausreichend, um die Schwingungsanregung leicht, aber merklich zu delokalisieren und somit diesen eigenartigen Kreuzpeak hervorzurufen.

Die 2DIR-Spektren können im Rahmen der von Mukamel entwickelten Theorie nichtlinearer Antwortfunktionen<sup>[35]</sup> und unter Verwendung des Lokalmodenbildes simuliert werden. Dieser Ansatz ermöglicht eine intuitive Interpretation der einzelnen Diagonal- und Kreuzpeaks unter Verwendung der Anharmonizitäten  $\Delta$  der Streckschwingungen sowie den unterschiedlichen Kopplungen  $\beta$  zwischen den Moden. Da die Kopplung zwischen den beiden OH-Oszillatoren wechselseitig ist, stellt sich nun die Frage, warum der komplementäre Kreuzpeak  $\delta_x$  nicht erscheint, wenn Pump- und Probefrequenzen einfach vertauscht werden. Eine Betrachtung der Schwingungsenergielöcher von DHN, die aus einer solchen Simulation erhalten wurde (Abbildung 6), offenbart, dass dieser Kreuzpeak fast vollständig durch eine nahezu gleichstarke induzierte Absorption ( $\delta_c$ ) unterdrückt wird. Letztere hat Ihren Ursprung im Übergang vom niedrigeren Ein-Quanten-Zustand (im Wesentlichen der Grundton des gebundenen OH) zum obersten Zustand der Zwei-Quanten-Mannigfaltigkeit (im Wesentlichen jeweils ein Grundton in beiden Oszillatoren, also der Kombinationston).

Die Modellsimulationen liefern noch zusätzliche quantitative Information zur Dynamik der Linienverbreiterung und der Schwingungsrelaxation. Die zufälligen Fluktuationen der



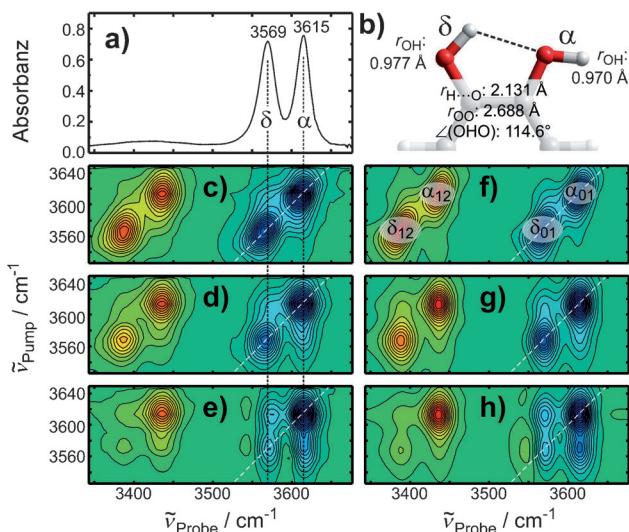
**Abbildung 6.** Termschema der Schwingungszustände von DHN in der Lokalmoden-Darstellung. Die Anharmonizitäten  $\Delta$  der Streckschwingungen von gebundenem und freiem OH und ihre wechselseitige Kopplung  $\beta$  können aus dem 2DIR-Spektrum gewonnen werden. Die vertikalen Pfeile auf der rechten Seite zeigen die verschiedenen IR-Übergänge zwischen Fundamental- und Obertonzuständen an. Ihre Dicke symbolisiert dabei das Quadrat ihrer Übergangsdi pole und somit die Intensitäten ihrer 2DIR-Peaks. Zahlen geben die Übergangs frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  an.

Schwingungsenergielücken, die der spektralen Diffusion zugrunde liegen, werden üblicherweise als Gauß-Markov-Prozess behandelt, der durch eine Korrelationszeit  $\tau_c$  und eine mittlere quadratische Fluktuationsamplitude  $\delta\nu^2$  charakterisiert ist. Für DHN findet man, dass der gebundene OH-Oszillator die Information bezüglich seiner ursprünglichen Anregungsfrequenz für mehr als eine Pikosekunde ( $\tau_c = 1.4 \text{ ps}$ ) behält, während die Resonanz des freien OH bereits nach einigen hundert Femtosekunden ( $\tau_c = 0.7 \text{ ps}$ ) vollständig homogenisiert ist. Die Schwingungslebensdauern der beiden Oszillatoren betragen 0.7 und 6.4 ps für gebundenes bzw. freies OH.

## 5. Ein entkoppeltes Paar zweier Wasserstoffverbrückter Hydroxygruppen

Der vorherige Abschnitt hat gezeigt, dass lokale OH-Streckschwingatoren untereinander gekoppelt sein können und dass ihre Schwingungsanregung dabei teilweise delokalisiert ist. Diese Wechselwirkung zwischen den Moden existiert auch dann, wenn sich die beiden schwingenden Bindungen kein gemeinsames Atom teilen, wie es z.B. im monomeren Wassermolekül der Fall ist, bei dem die kinematische Kopplung der schwingenden OH-Bindungen entscheidend zur Aufspaltung in symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingung beiträgt.<sup>[46]</sup> Es ist sinnvoll anzunehmen, dass der Beitrag der potentiellen Energie zur Kopplung der beiden wasserstoffverbrückten Hydroxygruppen von deren relativer Ausrichtung abhängt und dass man durch Veränderung der räumlichen Konfiguration der nichtkovalenten Wechselwirkung diese Kopplung modifizieren kann.

Die Bildung von Wasserstoffbrücken wird mit abnehmendem Donor-Akzeptor-Abstand sowie mit abnehmendem Winkel zwischen den beiden OH-Bindungen erleichtert. In DHN sind Donor und Akzeptor nahezu parallel zueinander ausgerichtet, da sie einen Winkel von nur  $3^\circ$  aufspannen. Im verwandten aromatischen Diol 1,2-Dihydroxybenzol (DHB oder Catechol) beträgt dieser Winkel bereits  $54^\circ$  (Abbildung 7), womit eine Verminderung des O-H $\cdots$ O-Brücken-



**Abbildung 7.** 2DIR-Spektroskopie von Catechol. a) Lineares Absorptionspektrum im OH-Streckschwingungsbereich. b) DFT-optimierte Geometrie und Strukturparameter der Wasserstoffbrücke. c)–e) 2DIR-Spektren nach 600 fs, 3.0 ps und 10.0 ps. f)–h) Zugehörige simulierte Spektren auf der Basis eines chemischen Austauschs zwischen gebundenen und freien OHs.

winkels auf  $115^\circ$  einhergeht. Gleichzeitig vergrößert sich die durch die O $\cdots$ O- und OH $\cdots$ O-Abstände charakterisierte Donor-Akzeptor-Trennung drastisch. Die gegenüber jener in DHN geschwächte Wasserstoffbrücke in DHB äußert sich auch in einer viel kürzeren OH-Bindung des Donors und erwartungsgemäß in einer höheren OH-Streckschwingungsfrequenz desselben. Dieser Sachverhalt bestätigt sich bei Be- trachtung des Infrarotspektrums. Wie bei DHN werden zwei Absorptionsbanden beobachtet, jedoch ist die Resonanz des Donors in DHB gegenüber der von DHN um mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  in Richtung höherer Frequenzen verschoben. Daraus resultiert eine Donor-Akzeptor-Aufspaltung von weniger als  $50\text{ cm}^{-1}$ , was darauf schließen lässt, dass die Wasserstoffbrückenwechselwirkung stark vermindert wurde. Es stellt sich nun die Frage, welche Folgen die veränderte Donor-Akzeptor-Ausrichtung für das 2DIR-Spektrum hat.

Wie in Abbildung 7c dargestellt ist, zeigt das 2DIR-Spektrum bei früher Verzögerungszeit die erwarteten Diagonalpeaks der beiden OH-Oszillatoren. Die Peaks für Ausbleichen/Emission ( $\alpha_{01}$  und  $\delta_{01}$ ) erscheinen bei den Grundtonfrequenzen, während die Absorptionen zu den Zweiquantenzuständen ( $\alpha_{12}$  und  $\delta_{12}$ ) anharmonisch um  $180\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Probefrequenzen verschoben sind. Die Konturnen aller vier Signale sind merklich diagonal gekippt. Be-

deutender ist jedoch, dass keine prompten Kreuzpeaks mehr erkennbar sind und sich somit bestätigt, dass die beiden OH-Streckschallatoren in der Tat vollständig entkoppelt sind. Ein DFT-Potential, das entlang der beiden lokalen Streckkoordinaten berechnet wurde, erhärtet diese Schlussfolgerung. Nach 3 ps hat sich das 2DIR-Spektrum nicht wesentlich verändert, jedoch sind die Konturlinien aufgrund spektraler Diffusion (siehe Abschnitt 2) in Richtung der Vertikalen gestreckt. Überraschend stellt sich nun das 2DIR-Spektrum bei 10 ps dar: Es zeigen sich Peaks außerhalb der Diagonalen ( $\nu_{\text{Pump}} = 3615\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Probe}} = 3569\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{Pump}} = 3569\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Probe}} = 3615\text{ cm}^{-1}$ ), auf die es zu frühen Verzögerungszeiten keine Hinweise gab und die gegenüber den Diagonalpeaks mit zunehmender Wartezeit sogar noch weiter anwachsen. Ähnlich verzögert auftretende Kreuzpeaks sind im Spektralbereich des  $\nu = 1 \rightarrow 2$ -Überganges zu sehen, ihre Intensität ist aber wegen der kurzen Lebensdauer deutlich geringer.

Der Ursprung dieser verzögert auftauchenden Kreuzpeaks bedarf der Klärung. Betrachten wir zunächst den „nordwestlichen“ Kreuzpeak im Bereich des Grundtons. Das Diol wird bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  angeregt, was seinen Schwingungsgrundzustand ausbleicht und den Diagonalpeak bei  $\nu_{\text{Probe}} = 3615\text{ cm}^{-1}$  hervorruft, zu dem die Schwingungsanregung des  $\alpha$ -OH noch eine gestimulierte Emission beiträgt. Eine Emission, die bei der Resonanz des  $\delta$ -OH bei  $\nu_{\text{Probe}} = 3569\text{ cm}^{-1}$  erscheint, ist nur dann möglich, wenn während der Wartezeit die Schwingungsanregung des freien OH auf das gebundene OH übertragen wird. Entsprechend signalisiert die zunehmende Intensität des „südöstlichen“ Kreuzpeaks den Transfer der Schwingungsanregung in entgegengesetzter Richtung, d.h. von der bei  $3569\text{ cm}^{-1}$  gepumpten Streckschwingung des gebundenen OH zu der bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  emittierenden Streckschwingung des freien OH. Es gibt im Wesentlichen zwei Mechanismen, die einen solchen Transfer der Schwingungsanregung von der einen Mode zur anderen bewirken können.

Aus der in Abbildung 6 gezeigten Schwingungsmannigfaltigkeit der ungekoppelten, anharmonischen Lokalmoden erkennt man, dass die beiden Grundzustandsquanten von  $\alpha$ - und  $\delta$ -OH (d.h.  $|01\rangle$  bzw.  $|10\rangle$ ) energetisch sehr dicht beieinander liegen. In der Tat beträgt ihre Energiedifferenz weniger als die thermische Energie. Ein spontaner, endothermer Übergang von  $|01\rangle$  nach  $|10\rangle$  ist möglich, wenn die benötigte, aber fehlende Energie durch eine niedrigfrequente Mode des Lösungsmittels oder des Diols selber bereitgestellt wird. Im ersten Fall spricht man von Schwingungsenergietransfer (hier vom Lösungsmittel zur gelösten Substanz) und im zweiten Fall von intramolekularem Umverteilen der Schwingungsenergie. Auf ähnliche Weise kann ein exothermer Übergang von  $|01\rangle$  nach  $|10\rangle$  ablaufen, wenn die freigesetzte Überschussenergie von einer niedrigfrequenten Mode des Lösungsmittels oder der gelösten Substanz aufgenommen wird. Diese Art von Energierelaxation findet nicht unmittelbar statt, sondern bedarf einer bestimmten Zeit,<sup>[46a,b]</sup> weshalb emissive und absorptive Kreuzpeaks mit zunehmender Wartezeit anwachsen würden.

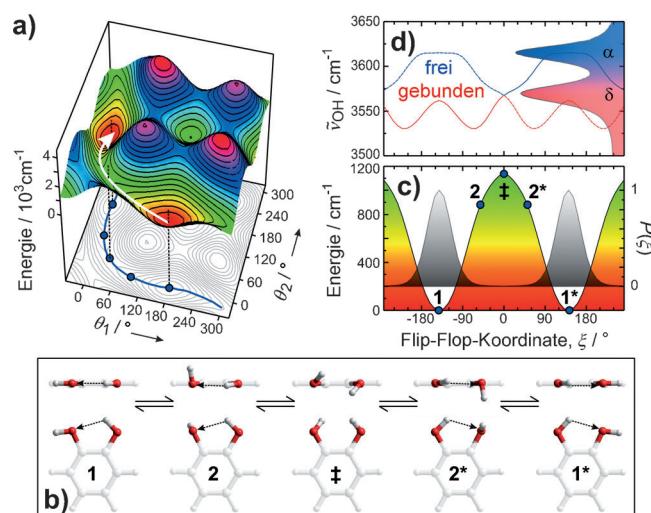
Ein alternativer Mechanismus beruht auf der Relaxation der Moleküllstruktur des Diols statt auf der Relaxation seiner Schwingungsenergie. Wir nehmen an, dass eine Streckschwingung des freien OH zum Zeitpunkt  $t_2 = 0$  angeregt wird

und wir ihre stimulierte Emission und ihr Grundzustandsloch exakt bei der diagonalen Frequenz nachweisen. Während einer endlichen Wartezeit besteht die Möglichkeit, dass die Wasserstoffbrücke bricht und sich das freie OH in ein gebundenes OH umwandelt. Dieser Prozess könnte wiederum verursachen, dass sich die ursprünglich als H-Brückendoron agierende Hydroxygruppe in ein neues freies OH umwandelt. Während dieser Umwandlung hat die Wasserstoffbrücke ihre Ausrichtung umgedreht, weshalb wir dies als Wasserstoffbrückenumkehr oder als Flip-Flop bezeichnen.<sup>[47]</sup> Nach der Umwandlung wird die ursprünglich bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  als freies  $\alpha$ -OH angeregte Hydroxygruppe in stimulierter Emission als  $\delta$ -OH bei  $3569\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, vorausgesetzt die Schwingungslebensdauer des  $\alpha$ -OH ist hinreichend lang in Bezug auf die Geschwindigkeit der Strukturänderung. Natürlich findet der umgekehrte Prozess, die Anregung eines  $\delta$ -OH, das als  $\alpha$ -OH nachgewiesen wird, mit der gleichen Wahrscheinlichkeit statt. Offensichtlich verursacht der Flip-Flop-Prozess eine spektrale Diffusion der OH-Resonanz zwischen zwei diskreten Zuständen, nämlich  $\alpha$ -OH und  $\delta$ -OH. Spektrale Diffusion, die in einer solchen diskreten Basis von Zuständen abläuft, wird auch als „chemischer Austausch“ bezeichnet.

Ob überhaupt eine solche strukturelle Flip-Flop-Isomerisierung möglich ist, hängt von der Topologie der multidimensionalen Potentialhyperfläche (PHF) des Diols ab. Für die Umkehr der Wasserstoffbrücke im Catechol sind im Wesentlichen nur zwei Kernfreiheitsgrade von besonderem Interesse; dies sind die beiden CC-OH-Torsionen. Da sich die CCO- und COH-Knickwinkel niemals nennenswert von ihren Gleichgewichtswerten unterscheiden, definieren die beiden Diederwinkel somit eindeutig die Orientierung der beiden OH-Gruppen zueinander.

Abbildung 8a zeigt die Potentialhyperfläche des Catechols als Funktion dieser beiden Torsionswinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  (Niveau der Theorie RI-BP/def2-TZVPP). Die PHF ist eine hochkomplexe, gewellte Landschaft mit zahlreichen Minima und Maxima. Für  $\theta_1 = 180^\circ$  und  $\theta_2 = 0^\circ$  erreicht das Molekül seine globale, vollkommen planare Minimumstruktur **1**, für die wir willkürlich die von rechts nach links orientierte Wasserstoffbrücke in Abbildung 8b wählen. Für  $\theta_1 = 180^\circ$  und  $\theta_2 = 180^\circ$  zeigen die beiden OH-Dipole in entgegengesetzte Richtungen, und die Wasserstoffbrückenwechselwirkung zwischen ihnen ist vollständig aufgehoben. Trotzdem entspricht diese ebenfalls planare Struktur (hier nicht gezeigt) mit zwei freien Hydroxygruppen einem lokalen Minimum der PHF, das energetisch ca.  $3.9\text{ kcal mol}^{-1}$  (entsprechend  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) höher liegt als das der Struktur **1**. Nichtplanare Strukturen mit zwei freien Hydroxygruppen sind grundsätzlich instabil und führen zu hohen Energiebarrieren von ca.  $11.5\text{ kcal mol}^{-1}$  (ungefähr  $4000\text{ cm}^{-1}$ ).

Auffällig an dieser PHF ist ein recht tiefes Tal, das linksgedirekte H-Brückenkonfigurationen wie **1** mit rechtsgerichteten Strukturen wie **1\*** verbindet (Abbildung 8b). Die letztgenannte Struktur ist energetisch entartet mit **1** und entsteht aus dieser durch einfaches Vertauschen der Diederwinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$ . Diese beiden ansonsten identischen Konfigurationen sind durch einen echten Sattelpunkt auf der multidimensionalen PHF voneinander getrennt, d.h. durch die Struktur eines Übergangszustandes  $\ddagger$  bei  $\theta_{\pm} = \theta_1 = \theta_2 =$



**Abbildung 8.** H-Brücken-Flip-Flop in Catechol. a) Für die H-Brücken-umkehr relevante Potentialhyperfläche aus DFT-Rechnungen. b) Schnappschüsse von Catechol entlang der Flip-Flop-Koordinate. c) Eindimensionaler Schnitt durch die Potentialfläche entlang der Flip-Flop-Koordinate und klassische Boltzmann-Dichte  $P(\xi)$  (grau). d) Momentane OH-Streckschwingungsfrequenz als Funktion der Flip-Flop-Koordinate und Zuordnung im linearen Absorptionsspektrum.

$37.5^\circ$ . Eine Bewegung des Moleküls in der Nähe des Sattelpunktes entlang der Winkelhalbierenden  $\theta_1 = \theta_2$  kann als zwei konzertierte, konrotatorische CC-OH-Torsionsisomerisierungen beschrieben werden, bei der beide Hydroxygruppen synchron und gleichsinnig rotieren (also beide entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn). Eine Bewegung nahe dem Sattelpunkt und senkrecht zur Winkelhalbierenden, für die also  $\theta_1 = 2\theta_{\pm} - \theta_2$  gilt, ist äquivalent zu einer disrotatorischen CC-OH-Torsionsisomerisierung, bei der die Rotation der beiden OHs gegensinnig abläuft (d.h., eines der beiden OH dreht sich im Uhrzeigersinn und das andere entgegen).

Der Pfad minimaler Energie innerhalb des Tals legt eine Reaktionskoordinate  $\xi$  für den Wasserstoffbrücken-Flip-Flop fest, der in der vollständigen PHF durch einen weißen Pfeil gekennzeichnet ist. Ein eindimensionaler Schnitt durch die Fläche entlang der Flip-Flop-Koordinate ist in Abbildung 8c zusammen mit der Boltzmann-Dichte bei Raumtemperatur gezeigt. In dieser Darstellung reduziert sich die PHF auf ein einfaches Doppelmuldenpotential, wobei der Übergangszustand im Maximum der eindimensionalen Barriere wiederzufinden ist. Unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie beträgt die Schwelle für die Wasserstoffbrückenumkehr entlang der Flip-Flop-Koordinate gerade einmal  $E_0 = 3.0\text{ kcal mol}^{-1}$  (entsprechend  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), was wiederum darauf schließen lässt, dass das System bei Raumtemperatur stark hin und her fluktuiert.

Um diese Vorstellung zu überprüfen, wird eine thermische Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{TST}}(T)$  unter Verwendung der kanonischen Theorie des Übergangszustands (TST) berechnet.<sup>[48]</sup> Hierzu erfolgte eine Normalmodenanalyse der optimierten Strukturen und der des Übergangszustands. Diese liefert harmonische Frequenzen, die zur Berechnung der Schwingungszustandssummen  $Q_1$  und  $Q_{\pm}$  der Strukturen

1 und + verwendet werden. Mithilfe von Gleichung (1), wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $T$  die Temperatur sind, sowie unter der Annahme, dass sich aus Symmetriegründen die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion nicht unterscheiden, erhält man eine charakteristische Zeit  $\tau_{\text{ex}} = 1/2k_{\text{TST}}(T)$  von 22 ps bei 300 K für den Austausch zwischen links- und rechtsgerichteten Wasserstoffbrückenkonfigurationen.

$$k_{\text{TST}}(T) = (k_B T / h) (Q_1 / Q_+) \exp(-E_0 / k_B T) \quad (1)$$

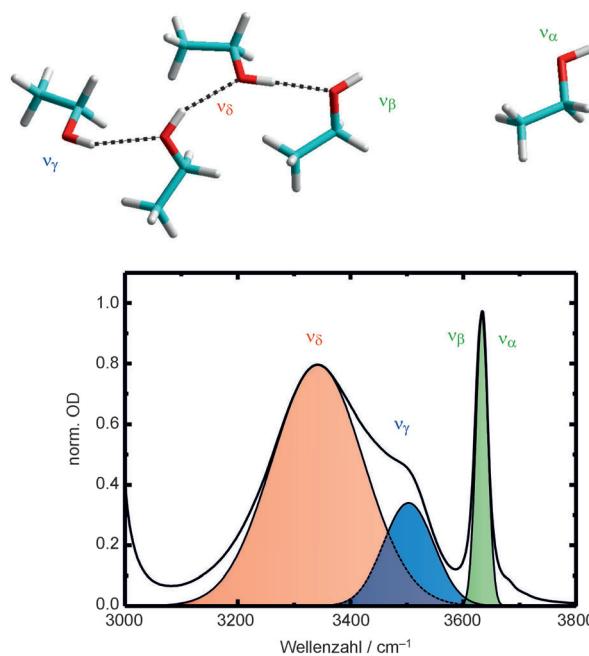
Weiterhin ist anzumerken, dass die Bewegungen entlang der Flip-Flop-Koordinate stark an die beiden OH-Streckschwingungen des Catechols gekoppelt sind. Dies wird anhand einer Schwingungsanalyse des Moleküls deutlich, die für jede Geometrie entlang der  $\xi$ -Koordinate durchgeführt werden kann (Abbildung 8d). Tief in den Potentialmulden sind die Streckschwingungen der Hydroxygruppen vollständig entkoppelt und werden am besten als Lokalmoden beschrieben. Im Unterschied dazu sind die beiden OH-Oszillatoren im Übergangszustand aus Symmetriegründen entartet. Jede noch so kleine Kopplung zwischen ihnen delokalisiert die Schwingungen vollständig, sodass sie besser als symmetrische und antisymmetrische Normalmoden des Übergangszustands beschrieben werden. Die einzigartige Wechselbeziehung zwischen den Frequenzen der OH-Streckschwingungen und der momentanen Molekülgeometrie entlang der Flip-Flop-Koordinate ist sowohl für spektrale Diffusion und Linienvielfachheit der Schwingungsbanden als auch für den dynamischen Austausch zwischen OH-Streckschwingungsresonanzen von freiem und gebundenem OH vermöge der Wasserstoffbrücken-Flip-Flop-Dynamik verantwortlich.

Schließlich lässt sich aus den 2DIR-Daten eine experimentelle Geschwindigkeitskonstante für die Dynamik des chemischen Austauschs bestimmen. Hierzu benötigen wir wiederum den Formalismus der nichtlinearen Antwortfunktionen und ein einfaches kinetisches Modell, das die Umwandlung zwischen den beiden Strukturen mit entgegengesetzter Orientierung ihrer Wasserstoffbrücken berücksichtigt (Abbildung 7 f–h). Aus den Simulationen ergibt sich eine Zeit für den Austausch von 19 ps, die ausgezeichnet mit der Ab-initio-Geschwindigkeitskonstante der TST unter Verwendung des DFT-Potentials übereinstimmt. Insgesamt demonstrieren die in den Abbildungen 7 und 8 dargestellten Resultate von Catechol beispielhaft den großen Nutzen der 2DIR-Spektroskopie als ultraschnelles laserbasiertes Analyseverfahren chemischer Austauschprozesse,<sup>[49]</sup> das in der Kernresonanzspektroskopie als Austauschspektroskopie schon vor langer Zeit etabliert wurde.<sup>[50]</sup>

Wir schließen diesen Abschnitt mit einem Verweis auf die Analogie der Flip-Flop-Bewegung des Catechols mit der disrotatorischen planaren Austauschbewegung der Wasserstoffbrückenbindung im Fluorwasserstoffdimer ( $\text{HF}_2$ ), dessen Tunnelaufspaltung von Quack und Suhm sehr detailreich untersucht wurde.<sup>[51]</sup>

## 6. Kettenförmige Netzwerke von Hydroxygruppen

Bislang haben wir nur Systeme mit isolierten Wasserstoffbrücken behandelt. In der Natur wirken H-Brücken oft im Verbund, was wie im Falle von flüssigem Wasser und Eis zur Bildung ausgedehnter Netzwerke führt. Zur systematischen Untersuchung des Einflusses einer Netzwerkbildung auf die Schwingungsdynamik von OH-Oszillatoren haben mehrere Arbeitsgruppen oligomere Alkoholcluster in unpolaren Lösungsmitteln untersucht.<sup>[52]</sup> Für Konzentrationen größer als 0.05 M bildet Ethanol in flüssigem Tetrachlorkohlenstoff wasserstoffverbrückte Ketten und Ringe. Wie Abbildung 9 zeigt, kann diese Aggregatbildung ganz einfach im



**Abbildung 9.** FTIR-Spektrum einer 0.2 M Lösung von Ethanol in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur. Verschiedene Typen gebundener und freier Hydroxygruppen von Monomeren und Oligomeren tragen zum OH-Streckschwingungsbereich bei.

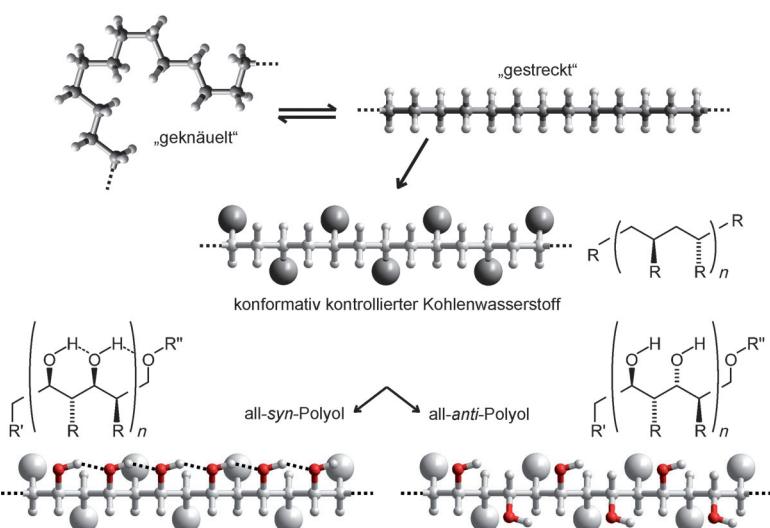
Infrarotspektrum nachgewiesen werden, wo sich unterschiedliche Typen von Hydroxygruppen unterscheiden lassen. Die OH-Gruppen von Restmonomeren ( $\alpha$ ) und die OH-Gruppen von Aggregaten ( $\beta$ ), die in das unpolare Lösungsmittel hineinragen, verursachen eine sehr schmale Bande bei  $3620 \text{ cm}^{-1}$ . Eine demgegenüber leicht niedrigfrequenter verschobene, schwächere Bande bei  $3500 \text{ cm}^{-1}$  wird typischerweise den Hydroxygruppen ( $\gamma$ ) zugeordnet, die Kettenaggregate als H-Brückendonatoren terminieren. Die stärkste Bande hat ein Maximum bei  $3320 \text{ cm}^{-1}$  und wird solchen OH-Gruppen ( $\delta$ ) zugeschrieben, die im Innern der Cluster gleichzeitig als Donor und Akzeptor wirken.

Die Forschung an diesen Aggregaten konzentrierte sich hauptsächlich auf die Dynamik der Energierelaxation des ursprünglich angeregten Grundzustands der OH-Streckschwingung.<sup>[52d–g]</sup> Es zeigten sich Lebensdauern des  $v=1$ -Zustandes unterhalb von 1 ps, und als Relaxationsmechanismus wurde eine Schwingungsprädissoziation vorgeschlagen (siehe

unten). Eine spezielle Komplikation bei Alkohol-Oligomeren entsteht dadurch, dass sich ein angeregter OH-Streckschwingungszustand stets in räumlicher Nähe zu anderen, nicht angeregten Oszillatoren befindet. Darüber hinaus können angeregte und nichtangeregte Oszillatoren möglicherweise recht ähnliche H-Brückenkonfigurationen aufweisen. In der Folge könnten deren Grundton-Energielücken momentan entarten, wodurch die Schwingungsanregung sehr schnell von einem Molekül auf ein anderes überspringen kann. Ein derartiger resonanter Schwingungsenergietransfer ist dipolinduziert (ganz wie beim Förster-Resonanzenergi transfer) und führt zu einem raschen Verlust der Information bezüglich der ursprünglichen Anregungsfrequenz.<sup>[19, 52d]</sup> Weiter oben haben wir bereits diskutiert, dass die OH-Streckschwingungsanregung bereits über zwei OH-Gruppen eines Moleküls (partiell) delokalisiert sein kann. Dies kann passieren, wenn die Konfiguration der intramolekularen H-Brücke eine erhebliche Kopplung zwischen den beiden lokalen Moden ermöglicht. In diesem Zusammenhang stellt sich also die Frage, ob die OH-Streckschwingungen intermolekularer Aggregate nun tatsächlich genau auf einem einzelnen Molekül lokalisiert oder vielmehr über mehrere Teilchen delokalisiert sind.<sup>[17d, 18a, 22n, o, 53]</sup> Schließlich ist ein System von Alkohol-Oligomeren stöchiometrisch nicht wohldefiniert, und leider ist keine Trennung von Aggregaten unterschiedlicher Größe möglich. Hinzu kommt, dass cyclische Aggregate und kettenförmige Oligomere koexistieren und nicht voneinander unterschieden werden können. Daher wären molekulare Systeme ideal, die eine volle Kontrolle der Größe des Wasserstoffbrückennetzwerks (d.h. der Zahl von Hydroxygruppen) und dessen Dimension (d.h. eindimensionale Drähte, zweidimensionale Ringe oder Gitternetze oder gar dreidimensionale Geflechte) ermöglichen.

Paterson und Scott<sup>[54]</sup> entwickelten eine iterative, Borvermittelte, asymmetrische Aldolreaktion, um solche ausgedehnten Polypropionate herzustellen, wie sie in Abbildung 10 schematisch dargestellt sind. Diese Moleküle können als gesättigte Kohlenwasserstoffe angesehen werden, die ein stereoreguläres 1,3-anti-Methylierungsmuster tragen. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Methylysubstituenten sind dafür verantwortlich, dass die Alkane sehr stark dazu neigen, eher die gestreckte Konformation einer linearen Kette anzunehmen als die andernfalls bei Raumtemperatur vorherrschende, zufällig gekrümmte Konformation.

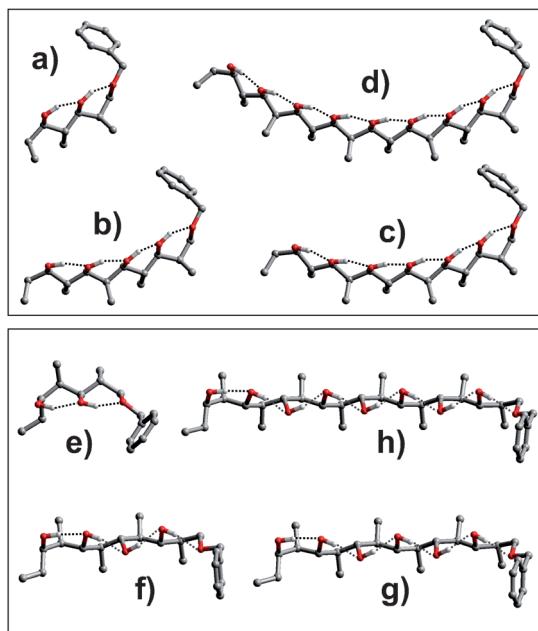
Wir stellen uns für einen Moment vor, dass alle Kohlenstoffatome des gestreckten Alkanrückgrats in einer zur Papierebene senkrechten Ebene liegen. Die Hydroxygruppen binden nun an jedem verbliebenen Kohlenstoffatom entlang der Alkankette entweder in 1,3-syn- oder in 1,3-anti-Anordnung. Im ersten Fall liegen alle Hydroxygruppen auf derselben Seite der Rückgratebene und weisen daher eine Ausrichtung auf, die die Bildung eines ausgedehnten Wasserstoffbrückennetzwerks begünstigt. Im Unterschied dazu sind



**Abbildung 10.** Hydroxyketten (OH-Drähte) nach Paterson und Scott können als gesättigte Kohlenwasserstoffe verstanden werden, die durch ein repetitives 1,3-anti-Methylierungsmuster in die Konformation einer gestreckten linearen Kette geleitet werden. Eine gleichzeitige 1,3-syn-Hydroxylierung bevorzugt die Bildung eines kollektiven H-verbrückten Netzwerks, wogegen eine 1,3-anti-Hydroxylierung eine solche Netzwerkbildung behindert. Zur Vereinfachung sind Methylgruppen als graue Kugeln abgebildet. Die Reste R' und R'' repräsentieren Methyl- bzw. Benzylgruppen.

im zweiten Fall die Hydroxygruppen abwechselnd auf der entgegengesetzten Seite der Rückgratebene angebracht, und somit ist zu erwarten, dass die Bildung eines Netzwerks stark behindert wird. Um diese Systeme auf Wasserstoffbrückentauschwechselwirkungen zu untersuchen, nutzten Paterson und Scott die NMR-Spektroskopie.<sup>[54]</sup> Jedes Hydroxy-Proton eines all-syn-Polyols wurde als einzelnes, von den anderen isoliert stehendes Singulett identifiziert, was konsistent mit dem Auftreten eines wohldefinierten intramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerks ist. Anders ausgedrückt, jedes Hydroxy-Proton sieht seine eigene, ganz charakteristische chemische Umgebung, die auf der NMR-Zeitskala stabil ist. Im Unterschied dazu kollabieren die NMR-Signale aller Hydroxy-Protonen der all-anti-Polyole in einem einzigen gemeinsamen Signal, was darauf schließen lässt, dass es in diesen Diastereomeren kein wohldefiniertes und auf der NMR-Zeitskala stabiles Netzwerk gibt.

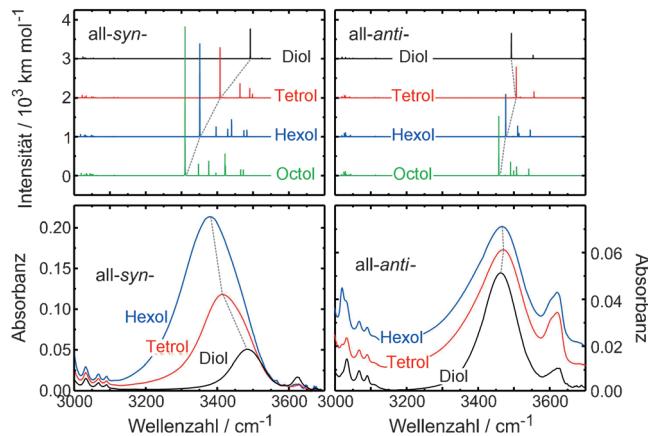
In Abbildung 11 sind die DFT-optimierten Strukturen (RI-BP86/def2-TZVPP) der homologen Reihe von Patersons all-syn-Polypropionaten dargestellt. Als Beispiel diskutieren wir an dieser Stelle nur kurz die Tetrostruktur (b). Alle vier H-verbrückten Kontakte zeigen einen kleinen O···O-Abstand von  $(2.65 \pm 0.06)$  Å, ähnlich dem bei DHN. Zusätzlich sind benachbarte OH-Bindungen geordnet hintereinander aufgereiht, wobei sie Winkel von 8, 15 und 18° aufspannen. Eine leichte Krümmung der wasserstoffverbrückten Kette spiegelt wahrscheinlich die dispersiven Restwechselwirkungen zwischen den 1,5-syn-orientierten Methylygruppen wider. Das Sauerstoffatom des Benzyletherrests (ein verbliebenes Fragment der chemischen Synthese) wirkt als terminaler H-Brückenakzeptor, sodass ein freies OH verhindert wird. Eine Abtastung der PHF entlang der Koordinaten der vier lokalen OH-Streckschwingungen liefert lokale harmonische Fre-



**Abbildung 11.** DFT-optimierte Strukturen der all-syn- (oben) und all-anti-Polypropionate (unten): Diol (a, e), Tetrol (b, f), Hexol (c, g) und Octol (d, h). Man beachte, dass die Octole bislang noch nicht synthetisiert wurden. Alle H-Atome mit Ausnahme der Hydroxy-Protonen sind weggelassen.

quenzen (sog. „Site“-Frequenzen) von 3481, 3463, 3423 und  $3482\text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin erhält man eine Kopplung zwischen benachbarten Moden von  $-(20 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ , und es gibt sogar eine kleine Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn von  $-3\text{ cm}^{-1}$ . Somit ist anders als bei DHN die Kopplungsstärke vergleichbar mit der Aufspaltung der „Site“-Frequenzen, sodass man die Bildung delokalizierter Anregungen erwarten kann und eine Beschreibung der OH-Streckschwingungen des Tetrols als kollektive Normalmoden angemessen erscheint.<sup>[55]</sup>

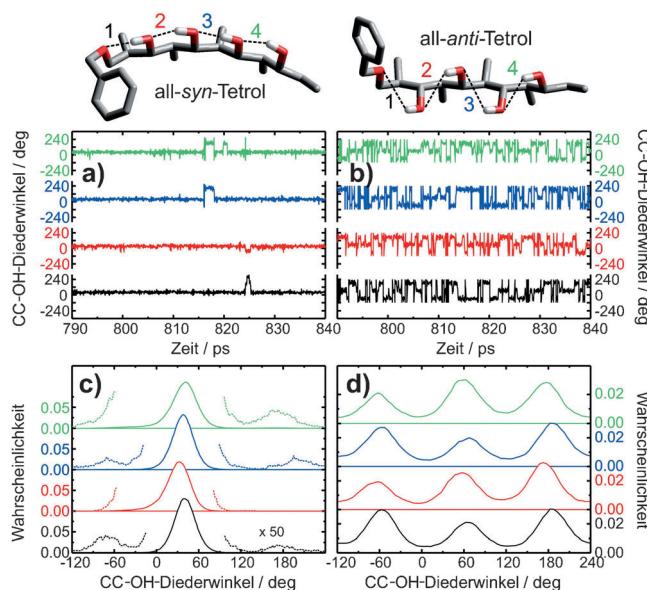
Die Ergebnisse einer Normalmodenanalyse sind in Abbildung 12 (oben) aufbereitet. Bei erneuter Betrachtung des Tetrols ergibt sich dessen OH-Normalmode niedrigster Frequenz, wenn sich alle Hydroxyoszillatoren periodisch in Phase bewegen. Sie schwingt bei  $3407\text{ cm}^{-1}$  und trägt den Hauptteil der Infrarotszillatorstärke. Im Unterschied dazu bildet sich die Mode höchster Frequenz, wenn die vier OH-Oszillatoren periodisch außerphasig schwingen. Sie hat eine Frequenz von  $3494\text{ cm}^{-1}$  und ist kaum IR-aktiv. Was wir hier im Grunde phänomenologisch beschreiben, entspricht einer linearen Kette gekoppelter Oszillatoren. Die Physik der Anregungen solcher Ketten erinnert dabei sehr stark an die exitonischen Zustände gekoppelter, elektronischer Chromophore,<sup>[56]</sup> wie sie in Scheibes J-Aggregaten oder in Chlorophyll-haltigen Stapeln photosynthetischer Pigmente vorkommen.<sup>[57]</sup> Daher ist es nicht unbegründet, die oben beschriebenen all-syn-Polyole als V-Aggregate (oder „vibrational aggregates“) zu bezeichnen.<sup>[58]</sup> Während der Kopplungsmechanismus in elektronischen Stapeln allerdings auf Übergangsdipolwechselwirkung zwischen den optischen Chromophoren beruht, spielen in den Hydroxyketten außer der Dipol-Dipol-Kopp-



**Abbildung 12.** Normalmodenanalyse der stereoselektiv synthetisierten Polyalkohole und deren FTIR-Spektren in unpolarer flüssiger Lösung bei Raumtemperatur. Man beachte die spektrale Verschiebung der Bande mit zunehmender Kettenlänge bei den all-syn-Spezies.

lung zwischen den IR-Chromophoren (d. h. den OH-Oszillatoren) auch Wasserstoffbrücken eine Rolle. In der Punkt-Dipol-Näherung skaliert die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen mit dem Inversen ihres kubischen Abstandes und hängt zudem von der relativen Orientierung der beiden Dipole ab.<sup>[57]</sup> Man spricht von Schwingungsexzitonen (ein Begriff, der ursprünglich aus der Festkörperphysik stammt),<sup>[59]</sup> wenn der Mechanismus der Übergangsdipolkopplung ausreicht, um die Wechselwirkung zwischen räumlich benachbarten Oszillatoren zu beschreiben. Im Kontext der 2DIR-Spektroskopie wurde ein solches Modell ursprünglich eingeführt, um Schwingungsanregungen gekoppelter Carbonylgruppen in ausgedehnten Peptidketten zu beschreiben.<sup>[41,60]</sup> Für wasserstoffverbrückte Ketten von Hydroxyoszillatoren des Paterson-Typs wurde kürzlich die Güte des Exzitonmodells unter Verwendung von Strukturparametern aus DFT-Rechnungen abgeschätzt.<sup>[55b]</sup> Es zeigte sich, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie ca. 50–70% zur Gesamtkopplung in den stereoselektiv synthetisierten OH-Ketten beiträgt. Das Exzitonmodell hat sich außerdem bei der numerischen Simulation experimenteller Befunde zur OH-Schwingungsspektroskopie von flüssigem Wasser bewährt.<sup>[22n,o,53]</sup>

Thermische Anregungen erzwingen Fluktuationen der molekularen Struktur der linearen Ketten, was wiederum zu Fluktuationen der OH-„Site“-Frequenzen und zu Modulationen der Kopplungen zwischen den Moden führt. Um einen Eindruck von den Strukturvariationen dieser Systeme bei Raumtemperatur zu bekommen, können klassische Moleküldynamik(MD)-Simulationen herangezogen werden. Repräsentative Ausschnitte dynamischer Trajektorien, die aus solchen Computerexperimenten (Langevin-MD, AMBER) gewonnen wurden, sind in Abbildung 13 für das all-syn- (linke Spalte) und für das all-anti-Tetrol (rechte Spalte) dargestellt. Hier ist zu betonen, dass es mehr als 120 unterschiedliche Rückgratkonformationen des all-anti-Diastereomers gibt, die im klassischen Kraftfeld innerhalb eines Energiebereichs von gerade einmal  $6\text{ kcal mol}^{-1}$  liegen.



**Abbildung 13.** Ausschnitte von Trajektorien, die aus molekulodynamischen Langevin-Simulationen für das all-syn- (linke Spalte) und das all-anti-Tetrol (rechte Spalte) errechnet wurden. Die Simulationstemperatur betrug 300 K und der Reibungskoeffizient 0.1 ps. a), b) Zeitabhängige Torsionswinkel. c), d) Wahrscheinlichkeitsverteilung der Torsionswinkel. Beachte die Molekülstrukturen mit der Nummerierung der Wasserstoffbrücken.

Strukturumwandlungen zwischen diesen Rückgratkonzernen laufen auf einer Zeitskala von ca. 1 ns ab und sind somit langsam gegenüber Fluktuationen der relativen Orientierungen der Hydroxygruppen, also langsam bezüglich Fluktuationen des Netzwerks. Daher vergleicht Abbildung 10 zwei MD-Trajektorien, bei denen das Rückgrat der Polyole vollständig gestreckt vorlag.

Abbildung 13 a,b zeigt die Zeitabhängigkeit der vier CC-OH-Diederwinkel. Da die Rückgratbewegungen auf einer Zeitskala von 50 ps langsam sind, geben diese Winkel einen schnellen Überblick über die relativen Orientierungen der OH-Gruppen im Netzwerk. Wenn immer zwei benachbarte Hydroxygruppen im all-syn-Diastereomer parallel zueinander sind, nehmen ihre Diederwinkel ähnliche Werte an, und die Wasserstoffbrücke zwischen ihnen ist vollständig gebildet. Sind die Hydroxygruppen hingegen antiparallel zueinander ausgerichtet, unterscheiden sich die beiden CC-OH-Drehwinkel um ca. 180°, und die Wasserstoffbrücke ist gebrochen. Sind alle vier Diederwinkel gleichzeitig nahezu 0°, ist das Netzwerk vollständig intakt. Die MD-Simulationen belegen, dass all-syn-Polypropionate vorwiegend Fluktuationen mit kleinen Amplituden erfahren und dass Wasserstoffbrücken nur sehr selten brechen. In dem in Abbildung 13 a gezeigten Zeitausschnitt kann ein solches Ereignis ab 816 ps beobachtet werden, bei dem die OH-Gruppen 3 und 4 (vgl. Molekülstrukturen für die Nummerierung der OH-Gruppen) gleichzeitig einen spontanen H-Brücken-Flip-Flop (siehe Abschnitt 5) erfahren. Dabei bricht der nichtkovalente Kontakt zwischen OH-2 und OH-3. Innerhalb von 2 ps ist das Netzwerk vollständig wiederhergestellt, aber weitere 2 ps später dreht die terminale Hydroxygruppe um ca. 160°, was die

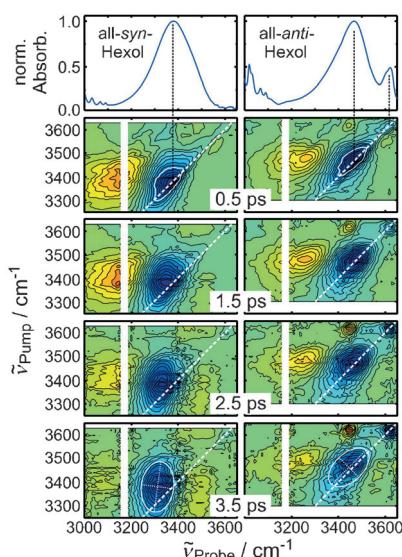
Wasserstoffbrücke zwischen OH-3 und OH-4 für einen Zeitraum von 700 fs unterbricht. Um 825 ps herum kann ein erneuter Bruch des Netzwerks unter Beteiligung von OH-1 (und in gewisser Weise auch OH-2) für eine Dauer von 800 fs beobachtet werden.

Bei Betrachtung des entsprechenden Zeitausschnitts für das gestreckte Konformer des all-anti-Tetrols (Abbildung 13 b) bemerken wir viel häufiger und in schnellerer Folge Fluktuationen mit großer Amplitude als beim all-syn-Diastereomer. Veränderungen der CC-OH-Torsionen ereignen sich mehrfach innerhalb eines Zeitraums von nur 1 ps, was auf schwach gebundene, sich ständig verändernde Wasserstoffbrücken schließen lässt, deren Lebensdauer kürzer als 500 fs ist. Aus einer numerischen Analyse der Trajektorien erhält man beispielsweise die Wahrscheinlichkeitsverteilungen entlang der Torsionsfreiheitsgrade, wie für die beiden Tetrole in Abbildung 13 c,d gezeigt ist. Aus diesen ließen sich recht schnell und einfach Hyperflächen der Gibbs-Energie entlang der CC-OH-Torsionen gewinnen. Die MD-Simulationen sind vollends konsistent zu NMR-spektroskopischen Befunden. Sie bestätigen, dass die all-syn-Polypropionate eindeutige Strukturen unter Bildung ausgedehnter wasserstoffverbrückter Netzwerke annehmen, die auf einer Zeitskala von Nanosekunden stabil sind. Dagegen sind die all-anti-Diastereomere entlang ihrer CC-OH-Torsionspotentiale hochgradig fluktuernd, weshalb sich kein strukturell wohldefiniertes Wasserstoffbrückennetzwerk bilden kann. Außerdem bevorzugen die all-syn-Polyole eine gestreckte Rückgratkonformation, die die Bildung kollektiver H-Brücken unterstützt, während den all-anti-Diastereomeren bei Raumtemperatur thermisch eine Vielzahl leicht unterschiedlicher Rückgratkonzernformen zugänglich ist. Jedes der individuellen Konformere hat dabei seine eigene Struktur-dynamik der nichtkovalenten OH···OH-Kontakte.

Wir wenden uns nun noch einmal den in Abbildung 12 (unten) gezeigten experimentellen Infrarotspektren im OH-Streckschwingungsbereich der Polyole unter Normalbedingungen zu. Im Falle der all-syn-Polyole ist das Spektrum durch eine breite, strukturierte und stark rotverschobene Bande der H-verbrückten Hydroxygruppen ( $\delta$ -OH) dominiert. Freie Hydroxygruppen sind nur für das all-syn-Diol bei  $3624\text{ cm}^{-1}$  sehr schwach erkennbar. Es fällt auf, dass sich die dominierende  $\delta$ -Resonanz mit zunehmender Netzwerklänge merklich zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Dieses Verhalten wird durch die DFT-Rechnungen sehr gut reproduziert und erinnert an die bathochrome Verschiebung der niedrigsten elektronischen Übergänge von J-Aggregaten mit zunehmender Delokalisierungslänge ihrer Exzitonen.<sup>[57]</sup> Die experimentellen Spektren der Polyole sind mit spektralen Bandbreiten von mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  enorm verbreitert. In Anbetracht der Kopplungstärke benachbarter OHs von ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  muss man daraus ableiten, dass die OH-Streckschwingungsanregungen auf den individuellen Hydroxygruppen größtenteils lokalisiert bleiben. Demzufolge beobachtet man hier auch keine spektrale Austausch-Einschnürung (exchange narrowing) der Schwingungsresonanzen mit zunehmender Kettenlänge (wie es bei elektronischen Resonanzen von J-Aggregaten der Fall ist).<sup>[56]</sup>

Die Infrarotspektren der all-*anti*-Polyole ähneln sehr stark den Spektren von Ethanol-Oligomeren mit einer ausgeprägten  $\delta$ -Bande und einem etwas schwächeren  $\alpha/\beta$ -Peak. Die Aufspaltung in zwei Banden weist darauf hin, dass eine H-Verbrückung zwar grundsätzlich noch möglich ist, dass diese aber durch die ungünstige Stereochemie behindert wird. Im Unterschied zu den all-*syn*-Polyolen wird keine niedrigfrequente Verschiebung der OH-Bande mit wachsender Kettenlänge beobachtet. Dieses Verhalten kann wiederum durch DFT-Rechnungen reproduziert werden. Diese Rechnungen zufolge betragen die Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn in der gestreckten Rückgratkonformation nicht mehr als  $10\text{ cm}^{-1}$ , d.h., die Stärke der Wechselwirkung ist ungefähr halb so groß wie bei den all-*syn*-Diastereomeren.

Die unterschiedlichen Kopplungsstärken korrespondierender Diastereomere wirken sich auch auf deren spektrale Diffusions- und Schwingungsdynamik in unterschiedlicher Weise aus. In der linken Spalte der Abbildung 14 ist eine



**Abbildung 14.** Zweidimensionale Infrarotspektren von all-*syn*- (linke Spalte) und all-*anti*-Hexol (rechte Spalte) in flüssigem  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur für diverse Wartezeiten. Im oberen Teil sind die linearen FTIR-Spektren der beiden Substanzen abgebildet.

Reihe von 2DIR-Lochbrennspektren von all-*syn*-Hexol zusammen mit seinem FTIR-Spektrum gezeigt. Bei frühen Wartezeiten ist ein diagonal gestrecktes Grundzustandsloch/stimulierte Emission zu sehen. Zusätzlich wird eine diagonal gestreckte Absorption des angeregten Zustandes beobachtet, die um ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  anharmonisch verschoben ist. Man beachte, dass dieser Wert in etwa der Anharmonizität von nur schwach oder gar ungekoppelten lokalen Hydroxyoszillatoren entspricht, was die bereits geäußerte Folgerung stützt, dass trotz günstiger Stereochemie die OH-Streckschwingungsanregungen von all-*syn*-Hexol bei Raumtemperatur vorwiegend von lokalem Charakter sind.

Mit zunehmender Wartezeit klingt die induzierte Absorption  $\nu = 1 \rightarrow 2$  ab (Anzeichen für Schwingungsrelaxation), und die diagonale Neigung verschwindet (Hinweis auf spek-

trale Homogenisierung). Um den Übergang von einer inhomogen verbreiterten 2DIR-Linienform zu frühen Wartezeiten in eine homogen verbreiterte bei späten Verzögerungszeiten zu verdeutlichen, wurde in das 2DIR-Spektrum bei  $3.5\text{ ps}$  eine Ellipse eingezeichnet, deren lange Hauptachse im Wesentlichen parallel zur Pump-Frequenzachse ausgerichtet ist. Des Weiteren ist die Form der Konturen des 2DIR-Peaks von Ausbleichen/Emission bei früher Wartezeit bemerkenswert. Spektrale Löcher, die in die hochfrequente Flanke der OH-Streckschwingungsbande gebrannt wurden (z.B. bei  $3450\text{ cm}^{-1}$ ), scheinen breiter zu sein als solche, die in die niedrigfrequente Flanke gebrannt wurden (z.B. bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Sachverhalt wird durch die weiße Konturlinie hervorgehoben. Sie verbindet diejenigen Pump-Probe-Frequenzpaare, bei denen die differentielle optische Dichte auf die Hälfte des maximalen Ausbleich-/Emissionssignals (also auf der Diagonalen bei  $\nu_{\text{Pump}} = \nu_{\text{Probe}} = 3380\text{ cm}^{-1}$ ) abgeklungen ist. Man kann erkennen, dass diese 50%-Kontur die Form eines Halbkreises hat, der um  $45^\circ$  geneigt ist. Der Bogen des Halbkreises reicht weit in den Spektralbereich links der Diagonalen hinein, während dessen Basis sehr dicht entlang der Diagonale verläuft. Diese Form der Konturen kann im Zuge der in Abschnitt 4 diskutierten Ergebnisse verstanden werden.

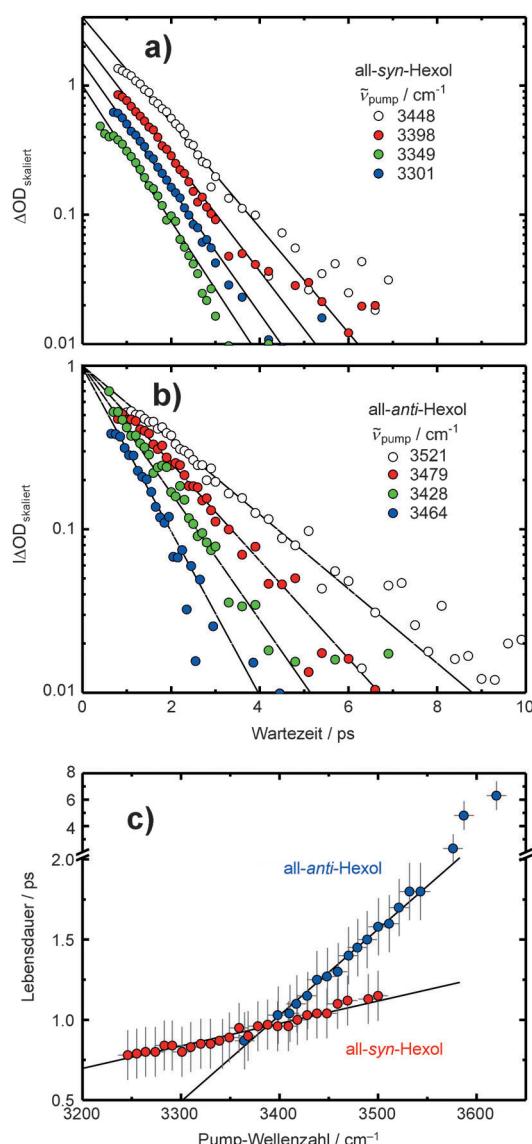
Aus den Systemen mit zwei gekoppelten Hydroxygruppen, wie DHN, haben wir gelernt, dass im 2DIR-Spektrum ein promptes Paar zweier Kreuzpeaks unmittelbar nach der Laseranregung zu erwarten ist. Wir haben aber auch festgestellt (siehe Abbildungen 5 und 6), dass einer der beiden Kreuzpeaks (nämlich  $\delta_x$ , d.h. Anregung von  $\delta$ -OH und Nachweis von  $\alpha$ -OH) durch eine Absorption ( $\delta_c$ ) aus dem gepumpten Grundton von  $\delta$ -OH in den Kombinationston verdeckt wird. Im Falle einer Überlagerung einer größeren Zahl  $N$  gekoppelter OH-Oszillatoren besteht die im 2DIR-Experiment beobachtbare Schwingungsmannigfaltigkeit aus einem Grundzustand,  $N$  ersten angeregten Zuständen, die jeweils ein Schwingungsquant tragen (sog. Ein-Exziton-Zuständen), sowie  $N(N+1)/2$  höheren Zuständen, die jeweils zwei Schwingungsquante tragen (sog. Zwei-Exziton-Zuständen). Der letztgenannte Satz von Energieniveaus setzt sich zusammen aus  $N$  Obertönen mit zwei Quanten in derselben Mode und  $N(N-1)/2$  Kombinationstönen mit zwei Quanten in unterschiedlichen Moden.

Unter der Annahme, dass die  $N$  „Site“-Frequenzen statisch über die OH-Streckschwingungsbande verteilt sind, enthält das 2DIR-Spektrum im Grundtonbereich des Systems  $N$  Diagonalpeaks und  $N(N-1)$  Kreuzpeaks. Zusätzlich zu diesen  $N^2$  Ausbleich- und Emissionssignalen gibt es noch  $N^2 - (N+1)/2$  absorptive Signale, nämlich  $N$  Übergänge von den Grundtönen in ihre Obertöne sowie  $N(N-1)$  erlaubte und  $N^2(N-1)/2$  verbotene Übergänge aus den Grundtönen in die Kombinationstöne. Unter der Voraussetzung, dass die lokalen Anharmonizitäten viel größer sind als die Aufspaltungen der „Site“-Frequenzen und dass die Aufspaltungen wiederum kleiner sind als die Kopplungen, löschen sich die Grundtonkreuzpeaks und die erlaubten Absorptionen aus der Ein-Exziton-Mannigfaltigkeit in die Kombinationstöne weitestgehend aus. Dies geschieht im 2DIR-Spektrum aber nur unterhalb der Diagonalen, d.h. für  $\nu_{\text{Probe}} > \nu_{\text{Pump}}$ . Da diese Aus-

löschen hingegen nicht für  $\nu_{\text{Probe}} < \nu_{\text{Pump}}$  erfolgt, wird der  $\nu = 0 \rightarrow 1$ -Bereich des 2DIR-Spektrums bezüglich der Diagonalen asymmetrisch verzerrt. Durch dynamische Linienverbreiterung verschmelzen Kreuz- und Diagonalpeaks zu einem einzigen strukturlosen Ausbleich-/Emissionspeak, der unterhalb der Diagonalen schneller abklingt als oberhalb.

Die zeitliche Entwicklung des 2DIR-Spektrums von all-*anti*-Hexol ist in der rechten Spalte der Abbildung 14 gezeigt. Betrachtet man zunächst nur die bei einer Wartezeit von 500 fs aufgenommenen Daten, stellt man fest, dass die in die  $\delta$ -OH-Resonanz gebrannten spektralen Löcher schmäler sind als die des all-*syn*-Diastereomers. Diese Beobachtung kann direkt der Verminderung der Inter-Hydroxy-Kopplung zugeordnet werden, die mit der Änderung der stereochemischen Anordnung von 1,3-*syn* zu 1,3-*anti* einhergeht (siehe oben). Im Grenzfall verschwindender Kopplung würden sämtliche Kreuzpeaks verschwinden. Wenn auch nicht so deutlich wie beim all-*syn*-Diastereomer, erkennt man dennoch weiterhin die Asymmetrie der 2DIR-Konturen zur Diagonalen. Lässt man die  $\alpha$ -OH-Resonanz einmal außer Acht, unterscheiden sich die dynamischen 2DIR-Spektren der beiden Diastereomere deutlich in ihrer Linienbreitendynamik. Während beim all-*syn*-Hexol der Bereich des Grundtons nach 3.5 ps vollständig homogenisiert ist, bleiben Ausbleichen und Emission des all-*anti*-Diastereomers weiterhin diagonal geneigt (vgl. weiße Ellipsen). Diese langlebige Inhomogenität ist eine direkte Folge der Konformationsvielfalt des Kohlenwasserstoffrückgrats bei ungünstiger stereochemischer Anordnung der OH-Gruppen. Sie kann durch die 2DIR-Daten nur deshalb enthüllt werden, weil Umwandlungen zwischen unterschiedlichen Rückgratkonformatoren langsam bezüglich der Lebensdauern der OH-Streckschwingungen verlaufen.

Dies führt uns zur Dynamik der Schwingungsrelaxation der Netzwerke. Abbildung 14 zeigt, dass die anharmonisch verschobene Absorption wegen der endlichen Lebensdauer  $\tau_{\text{vib}}$  des  $\nu = 1$ -Zustandes innerhalb weniger ps abklingt. Es scheint so, als ob das all-*anti*-Hexol eine etwas längere Lebensdauer habe als das all-*syn*-Diastereomer. Dies ist in Einklang mit unseren obigen Beobachtungen an den einfacheren Diolen, nach denen sich die Schwingungsrelaxation mit zunehmender Wasserstoffverbrückung beschleunigt. Da die all-*anti*-Polyole schwächere Wasserstoffbrücken als die all-*syn*-Polyole aufweisen, zeichnet sich eine direkte Korrelation zwischen der Stärke der nichtkovalenten Wechselwirkung und der  $\nu = 1$ -Lebensdauer ab. Im Zusammenhang mit der in Abschnitt 2 diskutierten Korrelation zwischen der Frequenz der OH-Streckschwingung und der H-Brückengeometrie stellt sich bei den Polyolen nun die Frage, ob sich diese Korrelation durch Messung der Schwingungslebensdauer als Funktion der Anregungsfrequenz sogar quantifizieren lässt. Die zeitabhängigen 2DIR-Spektren ermöglichen es uns, genau dies zu tun, indem wir die – über das Probe-Frequenz-Fenster im Bereich der Absorption des ersten angeregten Zustands integrierte – pump-induzierte optische Dichte für eine Vielzahl ausgewählter Pumpfrequenzen auftragen. Eine Auswahl repräsentativer Ergebnisse einer solchen Analyse zeigt Abbildung 15 für die beiden diastereomeren Hexole. Eine komplementäre Analyse für die Tetrole wurde bereits in Lit. [55b] veröffentlicht.



**Abbildung 15.** Abklingkurven der Absorption des ersten angeregten Zustands  $\nu = 1$  als Funktion der Pumpfrequenz für a) das all-*syn*- und b) das all-*anti*-Hexol in halblogarithmischer Darstellung. c) Schwingungslebensdauer der OH-Streckschwingung als Funktion der Pumpfrequenz.

Es zeigt sich, dass für die all-*syn*-Polyole das Abklingen der induzierten  $\nu = 1$ -Absorption nur sehr schwach von der Pumpfrequenz abhängt. Verstimmt man den Pump-Puls über die gesamte Resonanz, ändert dies  $\tau_{\text{vib}}$  um weniger als 30 %. Die Schwingungsrelaxationsdynamik erscheint daher nahezu homogen bezüglich der Anregungsfrequenz. Im Unterschied dazu hängt die Schwingungslebensdauer der all-*anti*-Polyole sehr empfindlich von der spektralen Lage des Pump-Pulses innerhalb der OH-Streckschwingungsbande ab. Ganz konkret nimmt  $\tau_{\text{vib}}$  von 1.8 auf 0.8 ps ab (d. h. um mehr als einen Faktor zwei), wenn der Anregungspuls von der hochfrequenten zur niedrfrequenten Flanke der  $\delta$ -OH-Resonanz hindurchgestimmt wird. Daher erscheint die Dynamik der Schwingungsrelaxation heterogen bezüglich der Anregungsfrequenz. Dieses vollkommen unterschiedliche Verhalten der beiden

diastereomeren Alkohole kann wiederum auf die unterschiedlichen Inter-Hydroxy-Kopplungen zurückgeführt werden.

Wir waren zur Schlussfolgerung gelangt, dass unabhängig von der Stereochemie die Anregung der OH-Streckschwingung in Lösung bei Raumtemperatur betrachtet werden sollte, als sei sie auf einer der sechs Hydroxygruppen lokalisiert. Die Sprungdauer, d.h. die mittlere Zeit, die die Anregung benötigt, um von einem „Site“-Oszillator auf einen anderen zu hüpfen, kann grob aus der Kopplung  $\beta$  unter Verwendung von Fermis goldenen Regel abgeschätzt werden. Diese lautet  $\tau_{\text{hop}} = (k_B T/h)/(2\pi c \beta)^2$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $h$  die Plancksche Konstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit sind. Unter Verwendung der Kopplungen aus den DFT-Rechnungen verweilt bei einer Temperatur von 300 K die Schwingungsanregung bei den all-*syn*-Polyolen im Mittel ungefähr 440 fs auf einem lokalen OH-Oszillator, während dies bei den all-*anti*-Diastereomeren für eine Dauer von ca. 1.8 ps gegeben ist. Je nach stereochemischer Anordnung der OH-Gruppen kann also das Hüpfen der Anregung innerhalb der Mannigfaltigkeit der  $v=1$ -OH-Streckschwingungszustände mit der Relaxation der Schwingungsenergie und der Wiederbevölkerung des  $v=0$ -Grundzustandes konkurrieren oder nicht. Hinzu kommt, dass unsere vereinfachte Vorstellung des 2DIR-Lochbrennperiments zusammenbricht, da bereits innerhalb der Dauer des spektral schmalbandigen (und somit zeitlich langen) Pump-Pulses die Schwingungsanregung nahezu vollständig über alle OH-Gruppen des Netzwerkes gewandert sein kann. Einfach ausgedrückt bedeutet dies, dass eine heterogene Dynamik der Schwingungsrelaxation für die all-*anti*-Polyole beobachtet wird, weil die Inter-Hydroxy-Wechselwirkung klein und die Verweildauer der Anregung in einer lokalen OH-Mode lang sind. Daher kann der schmalbandige Pump-Puls aus einer inhomogen verbreiterten Resonanz ein Teilensemble markieren, das mit seiner ihm eigenen Schwingungslebensdauer relaxiert. Dementsprechend beobachten wir im 2DIR-Spektrum schmalbandige Grundzustandslöcher zu frühen Wartezeiten. Im Unterschied dazu wird eine homogene Relaxationsdynamik für all-*syn*-Polyole beobachtet, da die Inter-Hydroxy-Kopplung groß und die Verweildauer demzufolge sehr kurz ist. Somit kann der schmalbandige Pump-Puls nicht länger einzelne OH-Oszillatoren markieren, und es werden breitbandige Grundzustandslöcher in den frühen 2DIR-Spektren beobachtet. Im Grenzfall, in dem die Schwingungskopplungen viel größer sind als die Relaxationsraten der lokalen OH-Oszillatoren, liefert das 2DIR-Experiment eine kanonisch gemittelte Schwingungslebensdauer, die vollkommen unabhängig von der Anregungsfrequenz sein sollte. Wie oben beschrieben, wird die Mittelung durch das sehr schnelle Hüpfen der OH-Streckschwingungsanregung verursacht – einen Prozess, der formal der Intraband-Relaxation von elektronischen Stapeln entspricht

Abschließend soll noch der Mechanismus der Schwingungsrelaxation diskutiert werden. Die 2DIR-Spektren aus Abbildung 14 zeigen eine charakteristische, zum Grundzustandsloch hochfrequent verschobene Absorption, deren Amplitude mit steigender Wartezeit zunimmt. Das allmähliche Anwachsen dieser „blau“-verschobenen Absorption

weist darauf hin, dass die Schwingungsrelaxation das wasserstoffverbrückte Netzwerk in einem schwer gestörten Zustand mit schwächeren und längeren nichtkovalenten Kontakten zurücklässt. Durch Integration des 2DIR-Spektrums über die Pump-Frequenzachse kann ein herkömmliches Pump-Probe-Spektrum für eine Wartezeit von 3.5 ps rekonstruiert werden („projection slice“-Theorem<sup>[24b]</sup>). Es zeigt sich, dass dieses mit einem thermischen Differenzenspektrum übereinstimmt, das aus der Subtraktion zweier, bei verschiedenen Temperaturen aufgenommener FTIR-Spektren berechnet wird. Die Übereinstimmung dieser beiden unterschiedlichen Spektren liefert einen deutlichen Hinweis darauf, dass die pump-induzierte Überschussenergie in der OH-Streckschwingung vollständig und kanonisch auf alle Freiheitsgrade der Moleküle umverteilt wird. Der daraus resultierende Temperaturanstieg kann unter Verwendung von harmonischen, aus DFT-Rechnungen stammenden Frequenzen grob abgeschätzt werden. Ein 3400-cm<sup>-1</sup>-Photon erhöht demnach die Schwingungstemperatur des Tetrols um ungefähr 80 K und die des Hexols um ca. 60 K. Es stellt sich hier zwangsläufig die Frage, wie die Schwingungsenergie nur soart schnell umverteilt werden kann.

Ein ursprünglich von Staib und Hynes<sup>[61]</sup> vorgeschlagener Mechanismus für Schwingungsenergierelexation in wasserstoffverbrückten Dimeren basiert auf einer Prädissoziation, durch die die OH-Streckschwingungsenergie effektiv an die O···O-Koordinate übertragen wird (siehe auch Abschnitt 2). Der Energiefluss von der hochfrequenten intramolekularen in die niederfrequente intermolekulare Mode wird begünstigt durch eine nichtadiabatische Kopplung zwischen dem ursprünglich vom Pump-Photon präparierten  $v=1$ -Zustand der OH-Streckschwingung und dem mit dem Schwingungsgrundzustand verknüpften O···O-Translationskontinuum, in dem das Dimer letztlich auseinanderbrechen kann. Solch eine Prädissoziation ist grundsätzlich möglich, weil die Bindungsenergie des Dimers auf der adiabatischen  $v=0$ -Potentialhyperfläche kleiner ist als die Photonenenergie (ca. 3400 cm<sup>-1</sup>), die zum Zeitpunkt Null zur resonanten Anregung der intramolekularen OH-Streckschwingung durch den IR-Puls verwendet wurde. Bei den hier behandelten Polyalkoholen gibt es allerdings kein solches O···O-Translationskontinuum, weil die H-verbrückte Kette durch das Kohlenwasserstoffrückgrat zusammengehalten wird und somit ein vollständiges Auseinanderfallen der Hydroxygruppen verhindert wird. Die Koordinate der OH-Streckschwingung könnte jedoch mit den niederfrequenten CC-OH-Torsionsfreiheitsgraden koppeln. Die Torsionsbarrieren sind dabei viel kleiner als die mittlere OH-Streckschwingungsfrequenz, und daher ist ein Brechen der Wasserstoffbrücken im CC-OH-Torsionskontinuum als Folge eines nichtadiabatischen Übergangs zwischen  $v=0$  und  $v=1$  energetisch möglich. Bedauerlicherweise wurde ein solcher Mechanismus bislang noch nicht theoretisch behandelt. Das ursprüngliche Modell der Prädissoziation nutzte die analytische Form des Lippincott-Schroeder-Potentials<sup>[62]</sup> zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Prädissoziation eines gewöhnlichen H-verbrückten Dimers. Dabei wurde aber nur die Kopplung zwischen der hochfrequenten OH- und der niederfrequenten O···O-Streckschwingung berücksichtigt. Darüber hinaus erklärt der Prädissoziationsme-

chanismus aber eine wie in Abbildung 15 gezeigte Abhängigkeit der Lebensdauer von der Frequenz des Pump-Pulses, weil darin der Bruch der H-Brücken umso effizienter wird, je größer die in die Translationsfreiheitsgrade übertragene Überschussenergie ist. Allerdings lieferte die Theorie für aliphatische Alkohol-Oligomere in unpolaren Lösungsmitteln eine inverse Prädissoziationsrate, die um eine Größenordnung kleiner war als die Schwingungslebensdauern, die von mehreren experimentellen Arbeitsgruppen berichtet wurden.<sup>[52d,f,g]</sup>

Geva und Kwac untersuchten die Struktur und Dynamik von wasserstoffverbrückten Methanol-Oligomeren in flüssiger CCl<sub>4</sub>-Lösung mithilfe ausgeklügelter gemischt quantenmechanischer/klassischer Moleküldynamik-Simulationen.<sup>[63]</sup> Dabei wurde die Koordinate der Hydroxystreckschwingung vollständig quantenmechanisch behandelt, die verbleibenden Freiheitsgrade dagegen klassisch. Das Infrarotspektrum wurde aus einer „on-the-fly“-Diagonalsierung des adiabatischen Hamilton-Operators berechnet, um die zeitabhängige Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand der OH-Streckschwingung zu erhalten. Außerdem berechnete man deren Schwingungslebensdauer gemäß Fermis goldener Regel als inverse Geschwindigkeitskonstante des strahlunglosen Übergangs aus dem ersten angeregten Zustand zurück in den Grundzustand. Der theoretisch ermittelte Wert war in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Lebensdauer für die OD-Streckschwingung deuterierter Ethanol-Oligomere in CCl<sub>4</sub>-Lösung. Leider wurde in dieser Arbeit die Bedeutung einer IR-pump-induzierten Prädissoziation der H-Brücken für die Relaxation der Schwingungsenergie in H-verbrückten Ketten aus Hydroxyoszillatoren nicht näher untersucht.

Zu guter Letzt diskutieren wir noch ein hochinteressantes Konzept für Schwingungsrelaxation in wasserstoffverbrückten Systemen, das erst kürzlich von Hamm und Stock vorgeschlagen wurde.<sup>[64]</sup> Es beruht auf der formalen Äquivalenz zwischen elektronischer Relaxation und Schwingungsrelaxation für den Fall, dass echte Kreuzungen von adiabatischen Potentialflächen (von elektronischer oder vibronischer Natur) auftreten. Solche konischen Durchschneidungen können bei Schwingungen durch die Kopplung zweier hochfrequenter Moden (wie OH-Streck- oder COH-Biegeschwingungen) mit mindestens zwei niederfrequenten Moden (wie Streck- und Biegeschwingungen von H-Brücken oder CC-OH-Torsionen) auftreten. In diesem Bild regt der ultrakurze Laserpuls im mittleren IR den Grundton einer der beiden hochfrequenten Moden an und präpariert in dessen erstem angeregtem Zustand ein Wellenpaket. Die Bewegung des Wellenpaketes verläuft in Richtung der niederfrequenten Koordinaten und erfolgt auf den gekoppelten adiabatischen Potentialflächen der angeregten Zustände der beiden hochfrequenten Moden gleichzeitig. Auf diese Weise kann die Besetzung aus dem ursprünglich präparierten und energetisch höherliegenden ersten angeregten Zustand der einen hochfrequenten Mode effektiv durch die konische Durchschneidung in den ersten angeregten, aber energetisch tiefer liegenden Zustand der anderen hochfrequenten Mode durchgeleitet werden. Abbildung 8d zeigt ein Beispiel, für das die Existenz einer konischen Durchschneidung zwischen zwei

hochfrequenten OH-Streckschwingungen ( $\alpha$ - und  $\delta$ -OH eines Diols) wegen ihrer Kopplung zu den beiden niederfrequenten CC-OH-Torsionen vorhergesagt werden kann. Die letztgenannten Moden ermöglichen ihrerseits wiederum einen dynamischen Austausch der beiden hochfrequenten Moden unter Flip-Flop der Wasserstoffbrücke. Es wäre in der Tat höchst interessant, die Abhängigkeit des adiabatischen Grundzustandes und der angeregten Zustände der COH-Biegeschwingungen von diesen beiden Torsionsfreiheitsgraden daraufhin zu untersuchen, ob zusätzliche konische Durchschneidungen die ursprüngliche OH-Streckschwingungsenergie vollständig in kinetische Energie der niederfrequenten Moden leiten können. Hamm und Stock haben Malonaldehyd als Modellsystem mit einer einzigen H-verbrückten Hydroxygruppe detaillierter untersucht und konnten zeigen, dass konische Durchschneidungen in der Tat Lebensdauern der OH-Streckschwingung im Subpikosekundenbereich ermöglichen. Es bleibt abzuwarten, ob eine solche nichtadiabatische Wellenpaketdynamik tatsächlich für die ultraschnelle Schwingungsrelaxation der oben diskutierten H-verbrückten Netzwerke verantwortlich gemacht werden kann. Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit der Konstruktion adiabatischer Potentialhyperflächen für einfache Diole in der Hoffnung, diejenigen niederfrequenten Koordinaten zu identifizieren, die zu konischen Durchschneidungen führen und als effektive IR-photochemische Trichter für Schwingungsenergie fungieren.

## 7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Dieser Aufsatz beschränkte sich im Wesentlichen auf die Vermittlung der 2DIR-Methode sowie ihre Anwendungen auf sehr einfache wasserstoffverbrückte Systemen. Wir untersuchten zunächst ein einfaches Diol mit einer einzelnen Wasserstoffbrücke zwischen zwei schwach gekoppelten Hydroxygruppen und anschließend ein Diol mit zwei vollständig entkoppelten Hydroxygruppen. Es wurde deutlich, dass die 2DIR-Spektren nicht nur die Kopplungen zwischen den wechselwirkenden Gruppen, sondern auch deren individuelle Anharmonizitäten offenbaren. Diese sind wichtige Messgrößen, mit denen beispielsweise hochentwickelte Elektronenstrukturrechnungen von Systemen mit Wasserstoffbrücken überprüft oder gar geeicht werden können. Wir stießen dann auf hochkomplexe moleküldynamische Prozesse, d. h. Strukturumwandlungen im thermischen Gleichgewicht, die sich in den zeitaufgelösten 2DIR-Spektren als chemischer Austausch zu erkennen geben. Zusätzlich führen Strukturfluktuationen innerhalb einer kontinuierlichen Verteilung von wasserstoffverbrückten Konfigurationen zu spektraler Diffusion, die sich in der dynamischen Entwicklung der Form von 2DIR-Banden äußert. Abschließend wurden ausgedehnte, aber in ihrer Größe begrenzte Wasserstoffbrückennetzwerke untersucht, deren Dynamik auf chemische Weise kontrolliert werden konnte. In Abhängigkeit von der Kopplungsstärke zwischen benachbarten Gruppen und der strukturellen Unordnung des Netzwerks kann die Schwingungsanregung vollständig delokalisiert sein oder zwischen Struktureinheiten hin und her springen. Anregungstransfer kann effizient mit Energierela-

xation konkurrieren und somit zu einer Verteilung von Schwingungslebensdauern innerhalb der linearen Absorptionsbande führen. All diese mannigfältigen Phänomene treten auch im zufälligen Netzwerk von flüssigem Wasser auf. Einige davon wurden bereits entdeckt, während andere wegen der unendlichen Ausdehnung des Netzwerks verborgen bleiben. Das Verständnis der molekulären Prozesse in flüssigem Wasser hat sich dank der fs-2DIR-Spektroskopie über die letzten Jahre enorm weiterentwickelt. Im Zusammenhang mit Wasserstoffbrücken schreitet diese Technik sowohl hinsichtlich ihrer Methodik als auch in Bezug auf ihre Anwendung immer weiter voran. Als Beispiele seien hier die Entwicklung der oberflächenempfindlichen 2DIR-Spektroskopie mithilfe von Summenfrequenzerzeugung und ihre Anwendung an wässrigen Lipid-Membran-Grenzflächen<sup>[65]</sup> oder multidimensionale Spektroskopie höherer Ordnung mit komplexeren Sequenzen ultraschneller IR-Laserpulse zur Aufklärung heterogener Dynamik in flüssigem Wasser genannt.<sup>[66]</sup> Wasserstoffverbrückte Netzwerke sind einzigartig und von fundamentaler Bedeutung in biochemischen und technischen Systemen. Auf dem Gebiet der Wasserstoffbrücken gibt es noch viele offene Fragen, bei deren Beantwortung die 2DIR-Spektroskopie helfen wird.

*Wir danken allen ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie den Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe Vöhringer, die an dieser Forschung beteiligt waren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Sonderforschungsbereiche 813 „Chemie an Spinzentränen“ und 624 „Template – Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung“ gedankt.*

Eingegangen am 14. Dezember 2012  
Online veröffentlicht am 10. Juli 2013

- [1] J.-P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, 3. Aufl., Academic Press, London, 2009.
- [2] C. G. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular forces – their origin and determination*, Clarendon, Oxford, 1981.
- [3] H. C. Andersen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1975**, 26, 145–166.
- [4] a) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The hydrogen bond*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960; b) G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, 1997; c) S. J. Grabowski, *Hydrogen Bonding – New Insights*, Vol. 3, Springer, Amsterdam, 2006.
- [5] a) K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, R. Car, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 9080–9089; b) C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, M. Parrinello, *Science* **1999**, 283, 44–46; c) D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Mol. Phys.* **1999**, 397, 601–604; d) P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, *Science* **2001**, 291, 2121–2124; e) I. F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 1274–1281; f) F. Paesani, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5702–5719.
- [6] a) F. H. Stillinger, *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, 14, 649–657; b) M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 298–308; c) R. W. Impey, M. L. Klein, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 104, 579–582; d) B. M. Ladanyi, M. S. Skaf, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, 44, 335–368; e) K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, A. Wallqvist, R. D. Mountain, *J. Comp. Chem.* **2007**, 13, 183–247.
- [7] a) D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and the properties of water*, Oxford University Press, Oxford, 1969; b) F. Franks in *Water, A comprehensive treatise*, Vol. 1 (Hrsg.: F. Franks), Plenum Press, New York, 1972; c) F. H. Stillinger, *Science* **1980**, 209, 451–457; d) R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1856–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1808–1827; e) Y. Maréchal, *The hydrogen-bond and the water molecule*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [8] a) A. H. Narten, H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2263–2269; b) A. K. Soper, M. G. Phillips, *Chem. Phys.* **1986**, 107, 47–60; c) A. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 247–254; d) G. Hura, J. M. Sorenson, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9140–9148; e) J. M. Sorenson, G. Hura, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9149–9161; f) P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogashawa, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Science* **2004**, 304, 995–999.
- [9] Siehe Lit [8e].
- [10] a) C. J. Montrose, J. A. Bucaro, J. Marshall-Coakley, T. A. Litowitz, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 5025–5029; b) O. Conde, J. Teixeira, *J. Phys.* **1983**, 44, 525–529.
- [11] J. Teixeira, M. C. Bellissent-Funel, S. H. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, 2, Sa105–Sa108.
- [12] G. Sposito, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6943–6949.
- [13] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 456–462.
- [14] G. R. Fleming, M. Cho, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, 47, 109–134.
- [15] T. Elsaesser, H. J. Bakker, *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, Kluwer, Dordrecht, 2003.
- [16] a) H. K. Nienhuys, R. A. van Santen, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8487–8494; b) H. J. Bakker, Y. L. A. Rezus, R. L. A. Timmer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 11523–11534.
- [17] a) M. F. Kropman, H. K. Nienhuys, S. Woutersen, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4622–4626; b) H. J. Bakker, H. K. Nienhuys, G. Gallot, N. Lascoux, G. M. Gale, J. C. Leicknam, S. Bratos, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 2592–2598; c) A. J. Lock, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1708–1713; d) J. Lindner, P. Vöhringer, M. S. Pshenichnikov, D. Cringus, D. A. Wiersma, M. Mostovoy, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 421, 329–333; e) D. Schwarzer, J. Lindner, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2858–2867; f) S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 743–746; g) L. Chieffo, J. Shattuck, J. J. Amsden, S. Erramilli, L. D. Ziegler, *Chem. Phys.* **2007**, 341, 71–80; h) R. Rey, F. Ingrosso, T. Elsaesser, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 8949–8962; i) T. Schäfer, J. Lindner, P. Vöhringer, D. Schwarzer, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 224502–224508.
- [18] a) M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Nature* **2005**, 434, 199–202; b) J. Lindner, D. Cringus, M. S. Pshenichnikov, P. Vöhringer, *Chem. Phys.* **2007**, 341, 326–335.
- [19] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, 402, 507–509.
- [20] a) S. Woutersen, H. J. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 2077–2080; b) C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, *Science* **2003**, 301, 1698–1702; c) D. Schwarzer, J. Lindner, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 161105; d) J. J. Loparo, S. T. Roberts, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194521; e) D. Kraemer, M. L. Cowan, A. Paarmann, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 437–442.
- [21] a) T. Steinel, J. B. Asbury, J. R. Zheng, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10957–10964; b) C. J. Fecko, J. J. Loparo, S. T. Roberts, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 054506; c) siehe Lit [20d].

- [22] a) R. Rey, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2356–2368; b) C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5827–5838; c) C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8847–8854; d) R. Rey, K. B. Møller, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11993–11996; e) J. B. Asbury, T. Steinel, C. Stromberg, S. A. Corelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1107–1119; f) C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 472–477; g) C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3840–3848; h) K. B. Møller, R. Rey, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1275–1289; i) R. Rey, K. B. Møller, J. T. Hynes, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1915–1928; j) D. Laage, J. T. Hynes, *Science* **2006**, *311*, 832–835; k) D. Laage, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14230–14242; l) H. J. Bakker, J. L. Skinner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517; m) C. Falvo, B. Palmieri, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 184501; n) A. Paarmann, T. Hayashi, S. Mukamel, R. J. D. Miller, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204110–204113; o) T. L. C. Jansen, B. M. Auer, M. Yang, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 224503.
- [23] a) E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1887–1914; b) S. T. Roberts, K. Ramasesha, A. Tokmakoff, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1239–1249.
- [24] a) M. Cho, *Two-dimensional optical spectroscopy*, CRC, Boca Raton, **2009**; b) P. Hamm, M. T. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2011**.
- [25] a) S. Rybak, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6576–6601; b) K. Kim, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089–10094; c) S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821–8824; d) W. Klopper, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F. B. van Duijneveldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2227–2234; e) G. S. Tschumper, M. L. Leininger, B. C. Hoffman, E. F. Valeev, H. F. Schaefer, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 690–701.
- [26] Die Nullpunktsschwingungsenergie von  $\text{D}_2\text{O}\cdots\text{HOD}$  ist etwas höher als die von  $\text{D}_2\text{O}\cdots\text{DOH}$ . Der Energieunterschied beträgt etwa  $65 \text{ cm}^{-1}$  (berechnet auf dem RI-MP2/def2-TZVPP-Niveau). Genau genommen entspricht die gewählte Dimerkonfiguration daher einem lokalen und keinem globalen Energiedreiminimum. Dieser Aspekt hat jedoch keinen Einfluss auf die allgemeine Diskussion und die Schlussfolgerungen, die aus diesem Modellsystem gezogen werden.
- [27] H. G. Kjaergaard, A. L. Garden, G. M. Chaban, R. B. Gerber, D. A. Matthews, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4324–4335.
- [28] a) W. S. Benedict, N. Gilar, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1139–1165; b) L. Fredin, B. Nelander, G. Ribbegard, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4065–4072.
- [29] a) E. H. T. Olthof, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8443–8454; b) K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 929–933; c) T. Häber, U. Schmitt, M. A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5573–5582; d) F. N. Keutsch, R. J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 10533–10540; e) R. W. Larsen, P. Zielke, M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194307; f) M. A. Suhm, *Adv. Chem. Phys.* **2009**, *142*, 1–57; g) T. N. Wassermann, M. A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8223–8233.
- [30] a) M. N. Afsar, J. B. Hasted, *J. Opt. Soc. Am.* **1977**, *67*, 902–904; b) M. N. Afsar, J. B. Hasted, *Infrared Phys.* **1978**, *18*, 835–841.
- [31] a) J. T. Kindt, C. A. Schmuttenmaer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4389–4400; b) M. Heyden, J. Sun, S. Funkner, G. Mathias, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 12068–12073.
- [32] G. E. Walrafen, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2237–2239.
- [33] a) K. Winkler, J. Lindner, H. Bürsing, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4674–4682; b) K. Winkler, J. Lindner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2144–2155.
- [34] A. Kandratsenka, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244510–244516.
- [35] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [36] Es ist zu betonen, dass die Frequenz-Struktur-Korrelationen in einer realen molekularen Flüssigkeit wesentlich komplexer sind als im einfachen Wasserdimer, für das wir nur die Auswirkung des H-Brückenabstands auf die OH-Streckschwingungsfrequenz berücksichtigt haben. In der Tat können recht unterschiedliche lokale H-Brückenumgebungen zur selben OH-Streckschwingungsfrequenz führen.
- [37] J. T. Fourkas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 17–40.
- [38] Die Begriffe „Absorbanz“ und „optische Dichte“ sind synonym. Die optische Dichte einer Probe kann aus den Intensitäten eines transmittierten und eines Referenzlichtstrahls gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz erhalten werden.
- [39] a) K. Lazonder, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 3354–3356; b) S. T. Roberts, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084502.
- [40] J. C. Owrtsky, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 519–553.
- [41] P. Hamm, M. H. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6123–6138.
- [42] a) M. C. Asplund, M. T. Zanni, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 8219–8224; b) L. P. DeFlores, R. A. Nicodemus, A. Tokmakoff, *Opt. Lett.* **2007**, *32*, 2966–2968; c) J. Helbing, P. Hamm, *J. Opt. Soc. Am. B* **2011**, *28*, 171–178.
- [43] V. Cervetto, J. Helbing, J. Bredenbeck, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5935–5942.
- [44] a) S. H. Shim, M. T. Zanni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 748–761; b) D. B. Strasfeld, S. H. Shim, M. T. Zanni, *Adv. Chem. Phys.* **2009**, *141*, 1–28.
- [45] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular vibrations, The theory of infrared and Raman vibrational spectra*, McGraw-Hill, London, **1955**.
- [46] a) H. Graener, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 36–45; b) H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, *Chem. Phys.* **1993**, *175*, 193–204; c) T. L. C. Jansen, D. Cringus, M. S. Pshenichnikov, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6260–6265.
- [47] a) W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown, *Nature* **1982**, *296*, 581–583; b) W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 908–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 883–884; c) J. E. H. Koehler, W. Saenger, W. F. Gunsteren, *Eur. Biophys. J.* **1988**, *16*, 153–168; d) M. Olszewski, J. Lindner, P. Vöhringer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2663–2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2602–2605.
- [48] R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific, Oxford, **1990**.
- [49] a) S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, P. Hamm, *Chem. Phys.* **2001**, *266*, 137–147; b) Y. S. Kim, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 11185–11190; c) J. Zheng, K. Kwak, J. Asbury, X. Chen, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *Science* **2005**, *309*, 1338–1343; d) K. Kwak, J. Zheng, H. Cang, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19998; e) J. F. Cahoon, K. R. Sawyer, J. P. Schlegel, C. B. Harris, *Science* **2008**, *319*, 1820–1823; f) M. D. Fayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 21–38.
- [50] A. D. Bain, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2003**, *43*, 63–103.
- [51] a) M. Quack, M. A. Suhm, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 517–524; b) M. Quack, M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 28–59; c) M. Quack, M. A. Suhm, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 187–194.
- [52] a) H. Graener, T. Q. Ye, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5963–5965; b) H. Graener, T. Q. Ye, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1043–1046; c) H. Graener, T. Q. Ye, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3413–3416; d) S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1483–1490; e) N. E. Levinger, P. H. Davis, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9352–9360;

- f) K. J. Gaffney, P. H. Davis, I. R. Piletic, N. E. Levinger, M. A. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12012–12023; g) K. J. Gaffney, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9428–9435.
- [53] a) B. M. Auer, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224511–224512; b) A. Paarmann, T. Hayashi, S. Mukamel, R. J. D. Miller, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 191103–191105; c) M. Yang, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 164505.
- [54] a) I. Paterson, J. P. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7445–7448; b) I. Paterson, J. P. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 1003–1014.
- [55] a) J. Seehusen, J. Lindner, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8484–8495; b) S. Knop, T. L. Jansen, J. Lindner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4641–4650.
- [56] H. Fidder, J. Knoester, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7880–7890.
- [57] M. W. Parson, *Modern optical spectroscopy*, Springer, Berlin, 2007.
- [58] J. T. King, C. R. Baiz, K. J. Kubarych, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10590–10604.
- [59] R. M. Hexter, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1833–1841.
- [60] A. Remorino, R. M. Hochstrasser, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1896–1905.
- [61] A. Staib, J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 197–205.
- [62] E. R. Lippincott, R. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1099–1106.
- [63] a) K. Kwac, E. Geva, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9184–9194; b) K. Kwac, E. Geva, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2856–2866.
- [64] P. Hamm, G. Stock, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 173201.
- [65] a) J. Bredenbeck, A. Ghosh, H. K. Nienhuys, M. Bonn, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1332–1342; b) J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656–10657; c) W. Xiong, J. E. Laaser, R. D. Mehlenbacher, M. T. Zanni, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20902–20907.
- [66] a) S. Garrett-Roe, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 104507–104513; b) S. Garrett-Roe, P. Hamm, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1412–1422; c) S. Garrett-Roe, F. Perakis, F. Rao, P. Hamm, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6976–6984.