

Einleitung

Das Interesse an physikalischen Beschreibungen von intramolekularen Energietransfermechanismen ist in den letzten Jahren stark angestiegen. Die Natur zeigt uns, daß es möglich ist, auf molekularer Ebene verschiedenste Arten von Anregungsenergie lokal zu speichern und bei Bedarf an einen anderen Ort des Systems zu übertragen, um sie dort, durch chemische Reaktionen oder Konfigurationsänderungen, zu “verarbeiten”. Für den Physiker stellt sich die Frage, welche Speicherungs- und Transfermechanismen existieren, die eine solche gezielt lokale Verarbeitung von Anregungsenergie, die dem System zu irgendeiner Zeit an irgendeinem beliebigen anderen Ort zugeführt wurde, ermöglichen.

In den biophysikalischen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß es sinnvoll ist, die Methoden der Theorie der kondensierten Materie auf diese Frage zu übertragen. So gelingt es, den Energietransfer z. B. durch Exzitonen oder Polaronen auf der Basis des Einteilchenbildes zu verstehen. Dieses Konzept liegt auch der vorliegenden Arbeit zugrunde.

Als in den 50er Jahren Experimente von Fermi, Pasta und Ulam zeigten, daß in Systemen nichtlinearer gekoppelter Oszillatoren Selbstlokalisierungseffekte auftreten können, war bewiesen, daß die Dispersion von Anregungsenergie innerhalb eines Systems nicht zwangsläufig auftritt. Dieses Phänomen der Energielokalisation auf einem, oder einigen wenigen Oszillatoren steht im Gegensatz zu einer Gleichverteilung der Energie auf sämtliche Oszillatorfreiheitsgrade des Systems. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Systembeschaffenheiten, die zu solchen, sogenannten *self-trapping* Eigenschaften führen können. Einerseits sind nichtlineare Kräfte, welche die Oszillatoren verbinden, als Ursache zu nennen, andererseits kann auch ein Modell verschiedener Typen von Oszillatoren, das durch ein System von nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichungen beschrieben wird, derartige Selbstorganisationsprozesse in Form von Selbstlokalisation von Anregungsenergie zeigen. Dieses

Konzept ist als Davydov'sches Solitonmodell bekannt. Damit war man in der Lage, lokalisierte Zustände von Amid-I-CO-Streck-Schwingungen von Peptidgruppen, die entlang einer α -Helix angeordnet sind, vorherzusagen. Der Transfer der lokalisierten Anregungsenergie erfolgt dabei ohne Energieverlust in Form von Solitonen. Die experimentelle Bestätigung wurde durch Infrarot-Absorptions- und Ramanstreuexperimente an Kristallen des synthetischen Polypeptids Acetanilid (ACN) erbracht. Eine Verallgemeinerung der Theorie der Davydov'schen Solitonen brachte das Modell einer diskreten self-trapping Gleichung hervor. Sie wurde 1984 von Eilbeck, Lohmdahl und Scott zur detaillierten Untersuchung von self-trapping Mechanismen eingeführt. Die diskrete self-trapping Gleichung ist ebenfalls in der Lage, die Selbstlokalisierung von Schwingungsenergie in kristallinem Acetanilid vorherzusagen. Die Analyse von Modellen, die durch die diskrete self-trapping Gleichung beschrieben wurden, lieferte neue Erkenntnisse über Hamilton'sche Systeme wie z. B. das untypische Auftreten von Ordnung in nichtlinearen oder chaotischen Systemen.

Im Rahmen dieser Arbeit bildet die diskrete self-trapping Gleichung eine Grundlage zur Aufklärung von Energietransfermechanismen innerhalb von zweidimensionalen Kettensystemen, die aus untereinander gekoppelten, nichtlinearen Oszillatoren zusammengesetzt sind. Das System stellt eine Diskretisierung der nichtlinearen Kontinuums-Schrödingergleichung dar. Die diskrete self-trapping Gleichung ist dabei eine Möglichkeit, das System von nichtlinearen, diskreten Gitter-Schrödingergleichungen zu beschreiben. Diese und weitere Diskretisierungen der nichtlinearen Kontinuums-Schrödingergleichung werden in Kapitel 1 ausführlich vorgestellt.

Darauf aufbauend, liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit in einer detaillierten Aufklärung der Energietransfermechanismen innerhalb eines nichtlinearen Doppelkettensystems als Modell für Donator-Akzeptor-Systeme organischer oder anorganischer molekularkristalliner Strukturen. Dabei werden folgende Fragen im Mittelpunkt stehen:

- Unter welchen Voraussetzungen sind Selbstorganisationsprozesse, in Form von Selbstlokalisierung von Anregungsenergie, auf dem Doppelkettensystem zu beobachten?
- Welche Rolle spielen bei der Selbstlokalisierung die verschiedenen Systemparameter?

- Ist Selbstorganisation und damit reguläres, stabiles Verhalten des Systems durch gezielte äußere Einwirkungen zu erzeugen?
- Was passiert mit lokalisierter Anregungsenergie hinsichtlich der Transfermöglichkeit an einen anderen Ort der Kette, insbesondere an einen anderen Ort auf der angekoppelten Nachbarkette?
- Inwiefern tragen räumliche Verteilung und Stärke der Kopplung zwischen den einzelnen Kettensträngen zu einer Optimierung des Energietransfers bei?
- Welche Rolle spielen die verschiedenen Systemparameter beim Transfer lokalisierter Anregungsenergie von einer Kette zur anderen?
- Wodurch ist eine Energieausbeute am Akzeptor zu maximieren, wenn Donator und Akzeptor auf unterschiedlichen Kettensträngen liegen?

Die ersten drei Fragen werden in Kapitel 2 erörtert, die übrigen in Kapitel 3 und 4, wobei eine Unterscheidung von diskreten (lokalen) und kontinuierlichen Kopplungstypen zwischen den Ketten vorgenommen wird.

Als Grundlage für die Beantwortung aller dieser Fragen dient zum einen die mathematische Theorie der dynamischen Systeme und zum anderen, aufgrund der generellen Schwierigkeit, die Dynamik nichtlinearer und damit meistens auch nichtintegrabler Hamilton'scher Systeme analytisch zu beschreiben, die numerische Analyse in Form von numerischer Simulation der zeitlichen Entwicklung des nichtlinearen Doppelkettensystems.

Zur numerischen Integration der Bewegungsgleichungen des Kettensystems wurden mittels adaptiver Runge-Kutta-Verfahren Programme erstellt, deren Genauigkeit empirisch sichergestellt wurde.

Die dynamischen Variablen und Systemparameter werden im gesamten Text als Zahl angegeben. Auf Dimensionen und Einheiten wurde verzichtet, da sämtliche Untersuchungen der Kettendynamik von einer speziellen physikalischen Realisierung und damit einer bestimmten Dimensionierung in physikalischen Einheiten unabhängig sind.

Über die Dimensionen und Einheiten der auftretenden Variablen und Parameter kann erst bei der Betrachtung eines konkreten physikalischen Systems eine Aussage gemacht werden. Ein Beispiel einer Realisierung eines nichtlinearen Doppelkettensystems mit dimensionsbehafteten Größen ist im Anhang A in Form eines elektrischen Netzwerks dargestellt.