

Teilprojekt B1: **Wellenpaketdynamik des innermolekularen Proton-Transfers
in isolierten grossen Moleülen im S₁-Zustand**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Nikolaus P. Ernsting**

Dienstanschrift: **Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin,
Bunsenstrasse 1, 10117 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 2093 5551 Fax: 0049 30 2093 5553
E-Mail: nernst@chemie.hu-berlin.de
Internet: <http://www.chemie.hu-berlin.de/>

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Physikalische Chemie,
Ultrakurzzeitspektroskopie, Photochemie**

Keywords: **femtochemistry, excited-state intramolecular proton transfer,
pump-supercontinuum probe spectroscopy, broadband
fluorescence upconversion**

Summary of results obtained in the first period 1998 - 2001

Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)-hydroquinone was studied by fs transient absorption spectroscopy, but in tetrahydrofurane solution instead of the gas phase. The primary excited enol form of the molecule has a blue stimulated emission band which is reported for the first time. The red-emitting excited keto form is created with coherent excitation of an H-chelate-ring bending vibration of 118 cm⁻¹; the proton transfer occurs in 110±15 fs during the first half-cycle. The wavepacket modulates the frequency for an excited-state absorption (ESA) band of the keto form and for its stimulated emission band.

A new method of data analysis ("molecular lock-in") was devised which exploits wavepacket modulations for the decomposition of transient spectra. In this way, intramolecular vibrational redistribution in the excited keto state was identified; it is characterised by vibrational dephasing (0.89±1 ps time constant) and a red-shift of the ESA band (1.26±0.1 ps). The spectra of all species are obtained and decomposed.

Methodical work on pump-supercontinuum probe absorption spectroscopy provided analytical expressions for nonresonant signals from the solvent. This is used to characterise the

continuum, in particular to locate time-zero precisely for correction of measured transient spectra. For 50 fs pump pulses, a theoretical estimate gives an accuracy for the time-correction of 10 fs. Contributions to the non-resonant transient signal from high-frequency Raman excitations and from low-frequency impulsive stimulated Raman processes are explained.

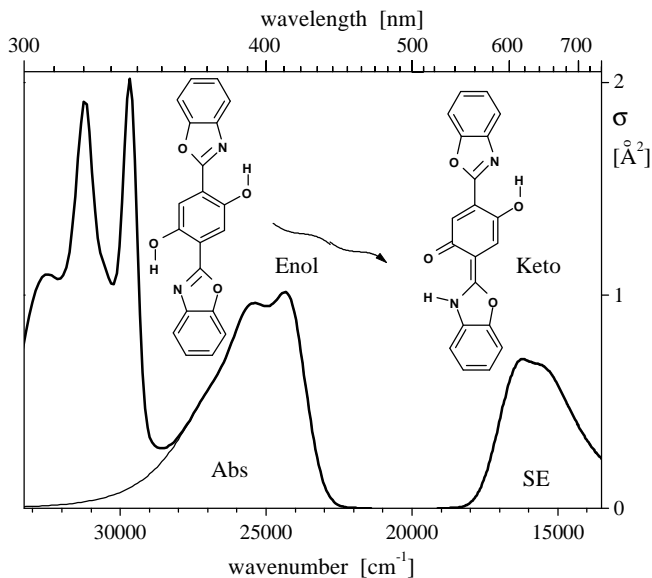
A new method for broad-band fluorescence upconversion was demonstrated. Transient fluorescence can now be up-converted in a range covering 10000 cm^{-1} without readjusting optical elements, and thus be measured with a single pump-gate scan. Examples with photoreactive systems are given.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1998 - 2001

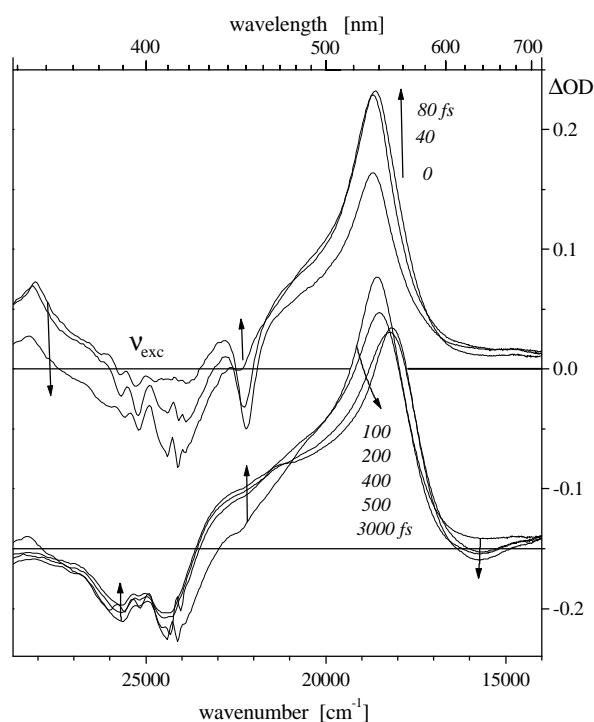
Zeitgleich mit dem SFB erfolgte unerwartet die Förderung im Rahmen des Leibniz-Programms. Letztere wurde zu einer Fokussierung der Forschung auf die kondensierte Phase genutzt. Ferner musste die Spektroskopie isolierter Moleküle aufgegeben werden, weil die erfahrene Mitarbeiterin in die Wirtschaft wechselte und kein neuer geeigneter Mitarbeiter gefunden werden konnte. Aus beiden Gründen wurde das Teilprojekt in Absprache mit der DFG zunächst ein Jahr storniert. Danach wurde die Wellenpaket-Dynamik des innermolekularen Protonen-Transfers im angeregten Zustand eines großen Moleküls in schwach polarer Lösung untersucht (und *nicht* isoliert im kalten Düsenstrahl). Im Rahmen des SFB wurden in dieser Förderperiode einzig die geplanten Investitionsmittel für einen Festkörper-Pumplaser (Coherent Verdi, 5 W) eingesetzt; es wurden keine anderen Mittel in Anspruch genommen.

Dynamik des Proton-Transfers im angeregten Zustand, Wellenpakete zur Datenanalyse [1]

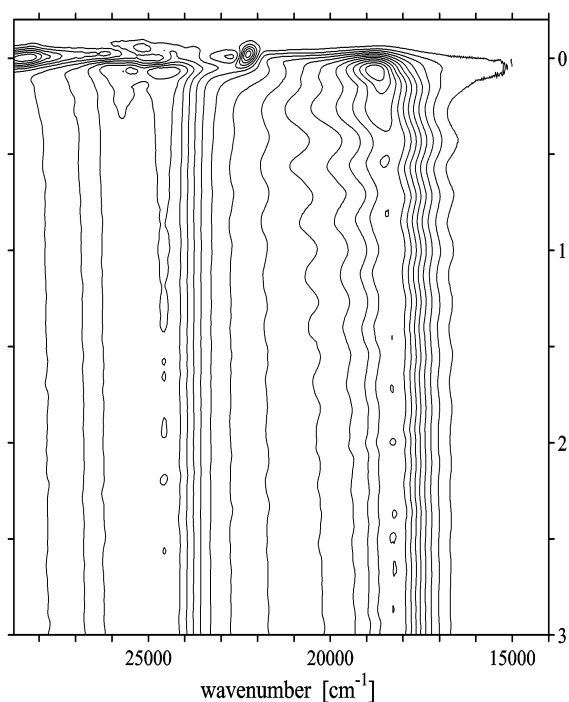
2,5-Bis-(2'-Benzoxazolyl)-Hydro-quinone (BBXHQ, rechts) wurde bei 400 nm mit ~ 40 fs Pulsen angeregt und danach die transiente Absorption mit einem sog. "Superkontinuum" gemessen. Dieses Verfahren wurde in Experiment und Theorie führend ausgebaut (s.u.). So kann



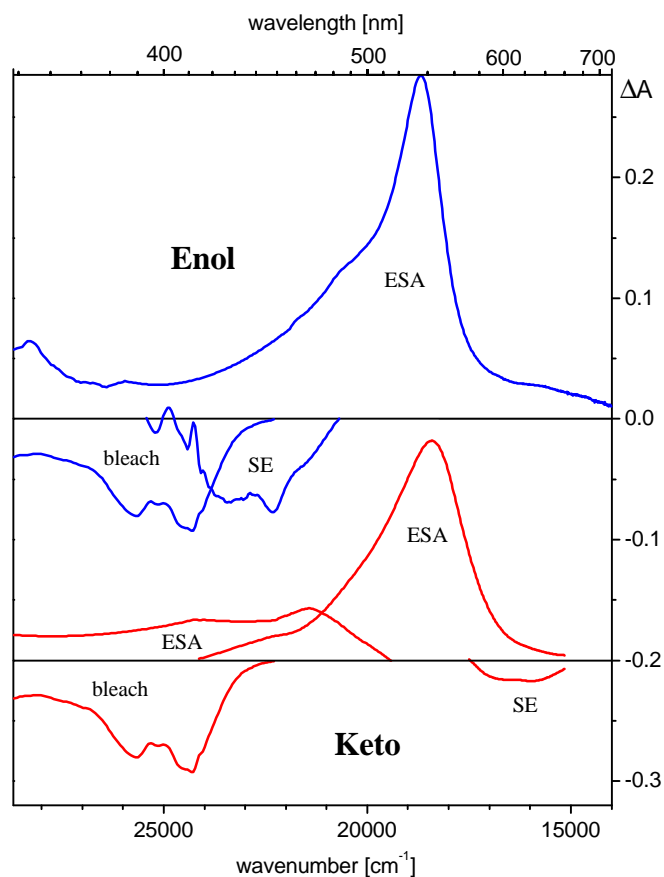
der gesamte UV/vis Bereich mit 60 fs Zeitauflösung (fwhm der Apparatefunktion) und hohem Signal/ Rauschverhältnis simultan beobachtet werden. Ziel in dieser Förderperiode war es, die erwartete Wellenpaketdynamik zu messen und daraus spektroskopische und dynamische Information über den S_1 -Zustand zu gewinnen.



Transiente Absorptionsspektren von BBXHQ in Tetrahydrofuran zeigen die nebenstehenden Abbildungen. In der Höhenlinien-Darstellung von $\Delta OD(v,t)$ (unten) erkennt man spektrale Oszillationen im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Zur globalen Analyse wurde die bekannte *Singular Value Decomposition* benutzt. Damit erhält man zunächst die Spektren des angeregten Ausgangszustandes (Enol-Form) und des Produktes (Keto-Form) sowie eine Reaktionszeit von 128 fs.



Die Methode wurde nun so erweitert, dass auch die spektrale Signatur der Zeit-Apparatefunktion (welche dem stimulierten Raman-Spektrum entspricht) und vor allem das Spektrum der Oszillationen isoliert werden, ohne dass Modellfunktionen benötigt werden. Nach Integration des Spektrums der Oszillationen erhält man für BBXHQ eine $S_n \leftarrow S_1$ (Excited State) Absorption, (ESA) der angeregten Ketoform. Insgesamt ist so eine Zerlegung transienter Spektren in



verschiedene elektronische Übergänge möglich (nebenstehendes Bild) [1]. Die beobachtete Kinetik der Enol \rightarrow Keto Reaktion im S_1 Zustand wurde mit der Redfield-Theorie simuliert [2]. Die Proton-Schwingungszustände folgen adiabatisch der Gerüstschwingung, welche somit auch die vibronische Kopplung von Enol- und Ketozustand moduliert. Die Rechnungen zeigen qualitativ korrektes Verhalten: nach fs Anregung der Enol-Form erfolgt der H-Übergang in der ersten Hälfte der Kernschwingungs-

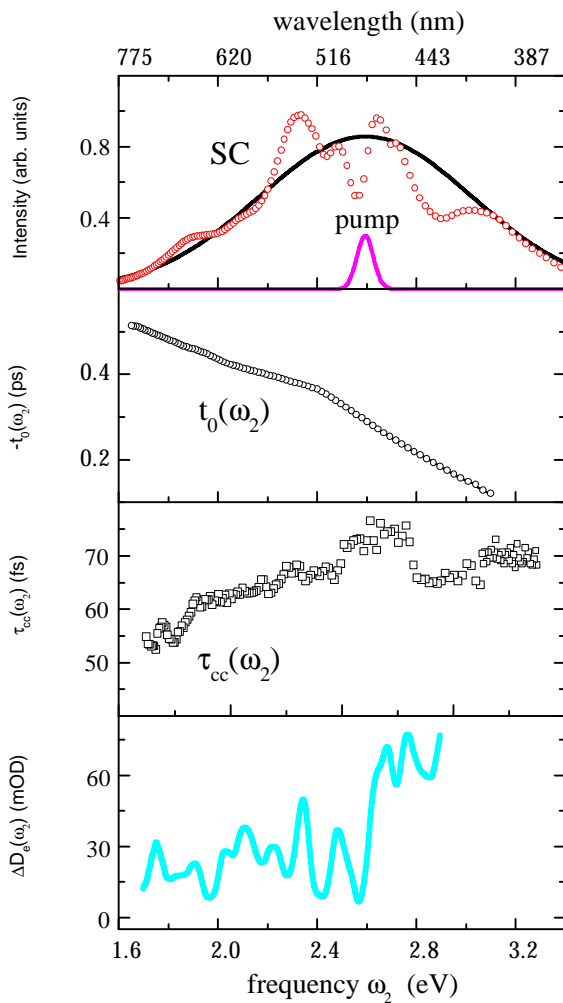
periode; danach dissipiert das Wellenpaket in 0.89 ps. Dieselbe Zeitkonstante wird unabhängig für die intramolekulare Schwingungs-umverteilung der Ketoform gefunden.

Theorie zur transienten Absorptionsspektroskopie mit einem Superkontinuum [3]

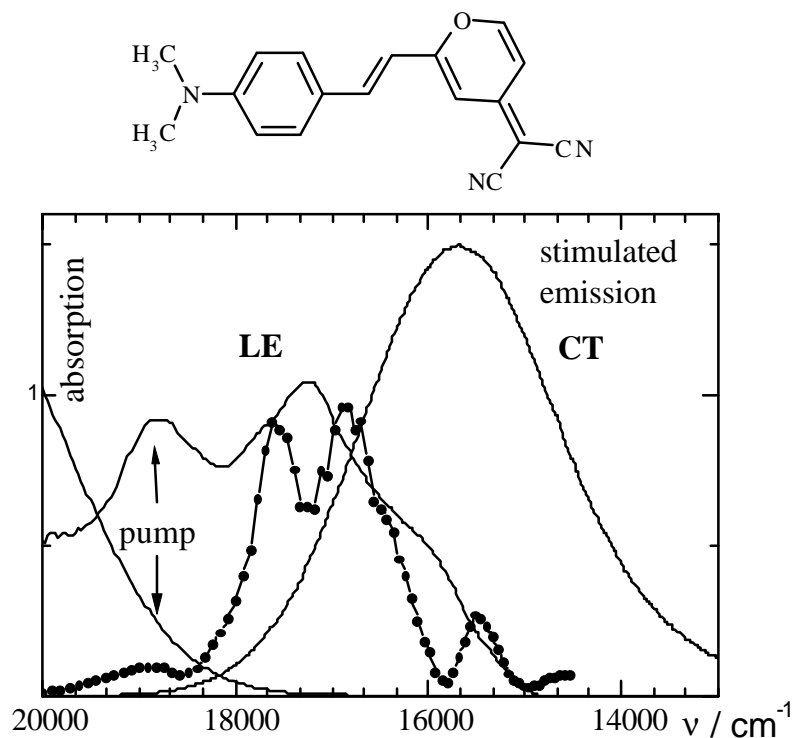
Die Wechselwirkung des Superkontinuums (SC) mit dem nichtstationären molekularen System führt zum gemessenen Signal $\Delta OD_{sc}(\lambda_i, t_j)$ bei experimentell eingestellter Zeitverzögerung t_j für das Kontinuum und bei der Beobachtungswellenlänge λ_i . Stattdessen behandelt man in der transienten Absorptionsspektroskopie meistens die Änderung der optischen Dichte $\Delta OD_{FT}(\lambda_i, t_j)$, welche mit einem transform-limitierten Probestrahl bei λ_i beobachtet werden kann. Die Interpretation der Superkontinuumsmessung ist deshalb nicht selbstverständlich: sie setzt ein Modell für das Superkontinuum voraus.

Wir behandelten den einfachen Fall der nichtresonanten Wechselwirkung des Pumpimpulses mit dem reinen Lösungsmittel. Als Modell für das Superkontinuum wurde ein gechirpter Gauss-

Puls angenommen. Das Signal besteht aus einem elektronischen Beitrag sowie niederfrequenten (innerhalb der Pulsbandbreite) und hochfrequenten stimulierten Raman-Beiträgen (Zweiphotonen-Absorption kann vernachlässigt werden). Wir erhielten damit analytische Ausdrücke für das Signal, die an die Beobachtungen angepasst werden können. Anhand der erhaltenen Parameter wird das Kontinuum charakterisiert.



Das nebenstehende Bild zeigt die so gewonnenen Parameter für eine nichtresonante Messung an 0.16 mm Quarzglas: (a) das Leistungsspektrum des verwendeten Kontinuums, (b) die sog. t_0 -Funktion, (c) die fwhm der zeitlichen Apparatefunktion sowie (d) die Amplitude der elektronischen Komponente. Mit derartigen Kenngrößen kann man die transienten Absorptionsspektren, welche für ein reaktives molekulares System in der kondensierten Phase mit einem Superkontinuum gemessen werden, in die richtige Form bringen. Die Spektren zum innermolekularen Proton-Transfer auf S. 155 wurden z.B. mithilfe der nebenstehenden Daten erzeugt.

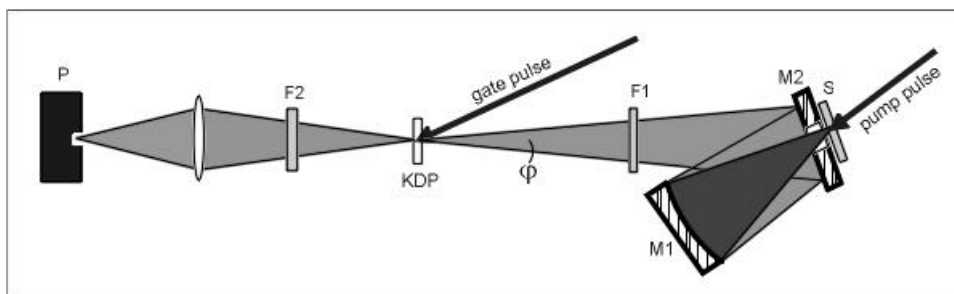


Am Beispiel des innermolekularen Proton-Transfers wurde bereits gezeigt, dass Wellenpaket-Dynamik zur Spektroskopie von transienten Zuständen verwendet werden kann. Ein weiteres Beispiel zeigt die nebenstehende Abbildung. Der Farbstoff DCM in Methanol wird durch einen Pump-Puls zunächst in seinem lokal angeregten (LE) Zustand erzeugt. Dessen Spektrum der transienten stimulierten

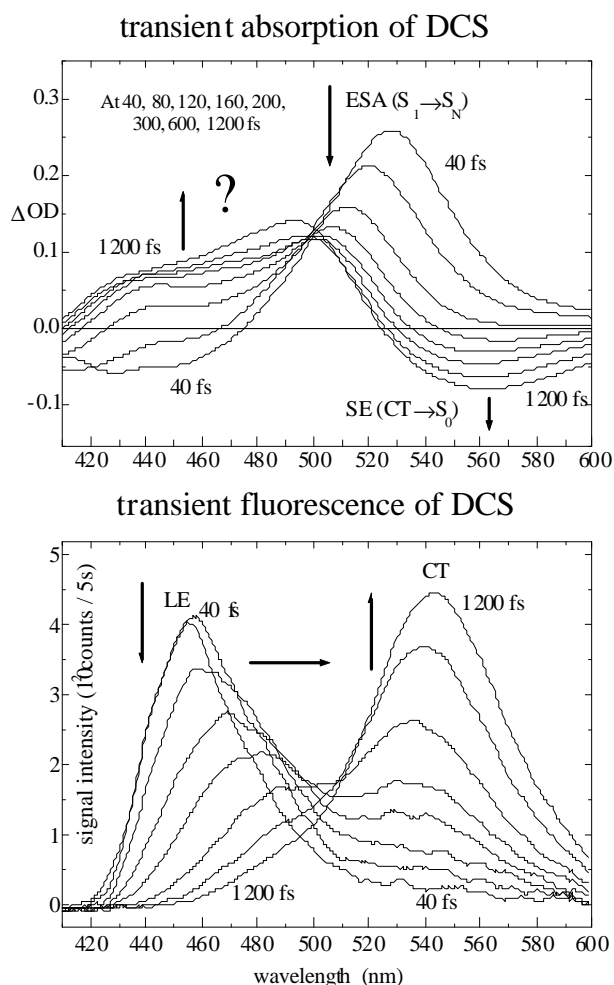
Emission ist durch eine hochfrequente Gerüstmode strukturiert. Der innermolekulare Ladungstransfer folgt adiabatisch der Lösungsmittel-Relaxation mit einer charakteristischen Zeit von 246 fs. Der Ladungs-Transfer (CT) Zustand besitzt ein breites Emissionsspektrum im roten Bereich. Von prinzipiellem Interesse sind nun niederfrequente Oszillationen des CT Zustandes von 50 cm^{-1} : ihr Spektrum (Datenpunkte in der Abbildung) liegt im Bereich zwischen LE und CT Emission und hat eine Schwingungsstruktur von etwa 1200 cm^{-1} . Letzteres bedeutet, dass die 50 cm^{-1} Mode des CT Zustandes nur dann aktiv wird, wenn sie mit dem Ausgangszustand wechselwirkt – man beobachtet also gewissermassen das Spektrum der Kopplung. Diese qualitativen Betrachtungen sollen in der nächsten Förderperiode theoretisch fundiert werden

Breitband-Methode zur Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz [4]

Um schnelle Transfer-Reaktionen zu beobachten, wurde bisher die transiente Absorptionsspektroskopie mit Erfolg angewandt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man simultan die Absorption im angeregten Zustand und die stimulierte Emission simultan beobachtet. Wenn sich diese Signale aber überlagern, ist eine eindeutige Interpretation der Spektren bzw. der Vorgänge, die sich dahinter verbergen, nicht ohne den Vergleich mit den isolierten zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren möglich. Letztere erhalten wir durch eine Broadband-Fluorescence-Upconversion-Anlage, die wir im letzten Jahr aufgebaut haben.



Hierbei wird die Fluoreszenz durch einen ersten Puls (Pump, 400 nm) erzeugt und auf einen nichtlinearen Kristall (KDP) fokussiert, in welchem zur Zeit t die Summenfrequenzen mit einem zweiten Puls (Gate, 1300 nm) erzeugt werden. Die so ins Blaue verschobenen Spektren werden mit einem Spektrographen nacheinander zu verschiedenen Zeiten t aufgezeichnet, so daß man die spektrale Evolution der Fluoreszenz mit einer Zeitauflösung von 50 fs erfaßt. Neu an unserem Aufbau – im Gegensatz zu den bisher aus der Literatur bekannten – ist, daß nicht mehr einzelne kinetische Spuren bei verschiedenen Wellenlängen nacheinander aufgezeichnet werden, sondern daß mit einem einzigen Gate-puls das gesamte Spektrum zwischen 420 und 600 nm hochkonvertiert wird.



Die Vorzüge dieser Methode lassen sich an den zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren des 4-Dimethyl-4'-cyanostilbens (DCS) in Acetonitril demonstrieren. Hier wird seit längerem spekuliert, ob das Molekül nach seiner Anregung in den S_1 -Zustand erst aus einem lokal angeregten Zustand (locally excited, LE) und erst dann aus einem Charge-Transfer-Zustand (CT) emittiert oder nicht. Bisher konnte die Fluoreszenz aus dem LE-Zustand bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Stattdessen sind die transienten Absorptionsspektren (a) bekannt. Sie lassen jedoch keine eindeutige Analyse zu, da die stimulierte Emission $S_1 \rightarrow S_0$ (SE, negative ΔOD) von dem

Absorptionssignal $S_N \leftarrow S_1$ (ESA, positive ΔOD) überlagert wird. Man sieht, wie die ESA um 450 nm ansteigt und um 520 nm absinkt. Die transiente Fluoreszenz ist in (b) gezeigt. Der Vergleich macht offensichtlich, daß sich aber nicht die ESA ändert sondern die SE allein. In den Fluoreszenzspektren läßt sich eindeutig erkennen, wie die LE-Bande bei 455 nm entsteht und innerhalb der ersten Pikosekunde ins Rote wandert, um sich bei 550 nm zu etablieren.

Diese Methode wurde an mehreren Problemen optimiert (Solvataion von Coumarin 153, IVR in Perylen). Wir sind zuversichtlich, dass sie Einsicht in Protonen-Transfer Prozesse liefern wird.

Publikationen

- [1] N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *Wavepaket-assisted decomposition of femtosecond transient UV/vis absorption spectra: application to excited-state intramolecular proton transfer in solution*, J. Phys. Chem. A, accepted.
- [2] J. Weiß, N. P. Ernsting and V. May, *Correlated Two-Proton Motion in BBXHQ: A Time- and Frequency Domain Analysis*, Chem. Phys. Lett. (submitted).
- [3] S. A. Kovalenko, A. L. Dobyakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*, Phys. Rev. **59**, 2369 (1999).
- [4] R.Schanz, S.A.Kovalenko, N.P.Ernsting, *Broad-band fluorescence upconversion for femtosecond spectroscopy*, Opt. Lett., submitted.

