

Teilprojekt B1 **Optische Breitbandspektroskopie des doppelten Protonentransfers in angeregten molekularen Systemen**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Nikolaus P. Ernsting**
Dienstanschrift: **Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin,
Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin-Adlershof**

Kommunikation: Tel.: 030 2093 5552, Fax: 030 2093 5553
Email: nernst@chemie.hu-berlin.de

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

Keywords: Excited-state intramolecular proton transfer, intramolecular charge transfer, time-resolved dynamic Stokes shift, coherence spectrum

Summary of results obtained during the period 2001 - 2004

Our work concentrated on

1. photoinduced reactions of molecules for which high-frequency reactive motion is followed by environmental reorganisation,
 - (a) proton transfer to solvent of a novel photo-superacid, 6-Hydroxy-Quinolinium,
 - (b) intramolecular charge transfer in symmetrical Bianthrhyll,
 - (c) vibrational relaxation and ultrafast solvation of the zwitterionic probe N-Methyl-Quinol-6-on in water;
2. analysis of the electronic coherence spectrum from transient optical spectroscopy with supercontinuum probing.

Photoreactions in solution were initiated by 40 fs optical excitation tuned to different regions of the $S_1 \leftarrow S_0$ absorption band. In most experiments the evolution in S_1 was followed by transient absorption of a supercontinuum across the wide range 270-800 nm. The excitation creates nuclear wavepackets along low frequency coordinates of both intramolecular and intermolecular character. When a photoreaction is involved, the electronic transition moments for stimulated emission $S_1 \rightarrow S_0$ and excited-state absorption $S_n \leftarrow S_1$ change while nuclear coherence is still present. Broadband observation offers the possibility, by moment analysis and projection techniques, to characterise nuclear coherence and electronic change. This procedure was applied to photoreactions (a)-(c) which were supposed to proceed in steps. (Work on the "double proton transfer" compounds azaindol dimer (7AI)₂ and a pyrocatechol

3,6-BBXPC was impeded by sample problems and therefore discontinued). The following results were achieved:

- proton transfer from excited 6-Hydroxy-Quinolinium to solvent was shown to be solvent-controlled even in water.
- intramolecular charge transfer in excited Bianthryl was proven to proceed along a high-frequency mode contrary to all previous assumptions. In polar solution the charge-transfer is solvent controlled. Values for $\Delta G^0(t=\infty)$ and estimates for $\Delta G^0(t=0)$ in several solvents were obtained for the first time.
- solvation of excited N-Methyl-Quinol-6-on by water was shown to follow dielectric continuum theory exactly. A librational wavepacket in the water solvation shell was observed for the first time in such studies. This opens the possibility of microwave and FIR spectroscopy on molecular length scales.

Electronic coherence is responsible for the so-called "coherent artifact" which is observed when pump and probe pulses overlap in time. We developed a method to isolate the corresponding "coherence spectrum". Also

- the theory of transient absorption with supercontinuum probing was extended to resonant excitation in the Bloch approximation, allowing the extraction of the electronic coherence time.
- for a test nonreactive case (Rh101 in methanol) the linear and transient absorption spectra, including the region of pump-probe overlap, were simultaneously fitted. Structure in the coherence spectrum was assigned to stimulated Raman transitions between vibrational states in S_1 . Its dependence on the excitation frequency was investigated for control experiments.

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 2001-2004

Die Arbeiten im Rahmen des Teilprojekts konzentrierten sich im Berichtszeitraum auf

1. photoinduzierte Reaktionen von Molekülen, in denen der reaktive Prozess schnell entlang einer hochfrequenten Koordinate abläuft und die Reorganisation der Umgebung folgt:
 - (a) Proton-Transfer von einer neuen starken Photosäure, 6-Hydroxy-Quinolinium, zum Lösungsmittel,
 - (b) innermolekularer Ladungstransfer in symmetrischem Bianthryl, sowie

(c) ultraschnelle Schwingungsrelaxation und Solvatation des Zwitterions N-Methyl-Quinol-6-on in Wasser.

2. Analyse des Kohärenz-Spektrums aus Messungen der fs-transienten Absorption mit einem Superkontinuum.

1. Photoreaktion und Umgebungs-Reorganisation /LKM04*/

Das allgemeine Ziel unseres Projektes war, elektronische Zwischenzustände schneller Photoreaktionen mit optischer Breitbandspektroskopie zu charakterisieren, besonders während und gleich nach der fs-Anregung. Schwingungskohärenz, welche durch die Anregung erzeugt wird, äußert sich in der Frequenz- oder Amplitudenmodulation von beobachteten Banden. Durch Vergleich von z.B. elektronischen Oszillatorstärken $f(t)$ mit der Schwingungsdynamik (angeregte niederfrequente Moden, Dephasing) suchten wir Einsicht in den Mechanismus der Reaktion. Nach Möglichkeit war ein schneller Primärschritt entlang einer reaktiven Koordinate q von dem nachfolgenden Schritt entlang einer Reorganisationskoordinate S zu unterscheiden.

Zunächst wurde wie geplant die Verbindung 3,6 Bis-(2-Benzoxazolyl)-Pyrocatechol (BBXPC) untersucht. In aprotischen Lösungsmitteln löste sich dieser Farbstoff (der eigens synthetisiert wurde) nicht ausreichend, um die nötige Zeitauflösung unter 150 fs zu erreichen. Für das Dimer (7-AI)₂ des 7-Azaindol traten ebenfalls unerwartete Präparationsprobleme auf, diesmal wegen der Anregung und Beobachtung im UV. Deshalb wurde die allgemeine Themenstellung auf andere molekulare Systeme angewendet, die einfacher zu untersuchen sind, wobei aber prinzipielle Aspekte erhalten blieben. So sind z.B. Symmetrieaspekte sowohl für (7-AI)₂ wie für das untersuchte Bianthryl (s.u.) wichtig.

(a) Proton-Transfer von einer neuen starken Photosäure, 6-Hydroxy-Quinolinium, zum Lösungsmittel.

Proton Transfer (PT) zum Lösungsmittel wird klassisch in zwei Schritten gesehen: (a) intrinsischer PT unter Bildung eines Ionenpaars und (b) diffusive Trennung in solvatisiertes Proton und Gegenion. Man bezeichnet die Reaktion als "diffusionskontrolliert" wenn (a) wesentlich schneller als (b) erfolgt. 8-Hydroxypyren-1,3,6-Trisulfonat (HPTS) benötigt in deuteriertem Wasser $\tau_a \sim 100$ ps für die intrinsische Reaktion. Wenn die Basenstärke des

Akzeptors erhöht wird, kann τ_a in den Zeitbereich der äußeren Reorganisation in Wasser /1/ verschoben werden. Für die entsprechende Photoreaktion im HPTS:Acetat-Komplex wurde kürzlich eine Zeitkonstante von 150 fs berichtet /2/. Eine andere Möglichkeit, den primären Reaktionsschritt zu beschleunigen, besteht in der Erhöhung der Säurestärke.

In der vergangenen Förderperiode haben wir deshalb das bekannte 6-Hydroxyquinolin durch N-Methylierung in eine neue starke Photosäure überführt, das 6-Hydroxy-Quinolinium ($6HQ^+$ in Abb.1; $pK_A=7$, $pK_A^* \approx -4$). Mit fs-transienter Absorptionsspektroskopie an $6HQ^+$ in Wasser und Alkoholen suchten wir die zwei Reaktionsschritte zu unterscheiden. Abb. 1 zeigt die Evolution in Wasser für $t \geq 100$ fs. Die Banden für stimulierte Emission können dem angeregten Edukt (wie in aprotisch-polarer Lösung) und dem angeregten Produkt zugeordnet werden. Daraus folgt, daß beide Formen bei $t=100$ schon im Gleichgewicht vorliegen. Für $t < 100$ fs wird die transiente Absorption von dem Kohärenzspektrum dominiert, sodaß eine Analyse noch nicht möglich war (s. aber unter 2).

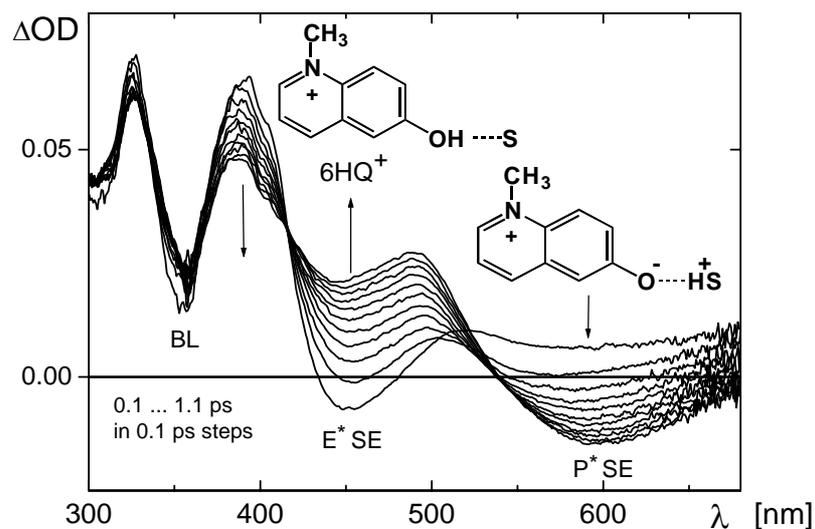


Abb. 1. Transiente Absorption von $6HQ^+$ in Wasser (pH 4.0, Messung bei magischem Winkel). $E^* SE$ und $P^* SE$ – stimulierte Emission des angeregten Edukts bzw. Produkts.

Die Population des angeregten Edukts E^* oder Produkts P^* wird durch geeignete Bandenintegrale erhalten. In Abb. 2 wird z.B. ein Bandenintegral für P^* gegen die Verzögerungszeit aufgetragen und so die Verschiebung des PT-Gleichgewichts im S_1 charakterisiert. Die Analyse ergab als wichtigstes Ergebnis, daß das PT-Gleichgewicht durch dielektrische Relaxation der Umgebung kontrolliert wird.

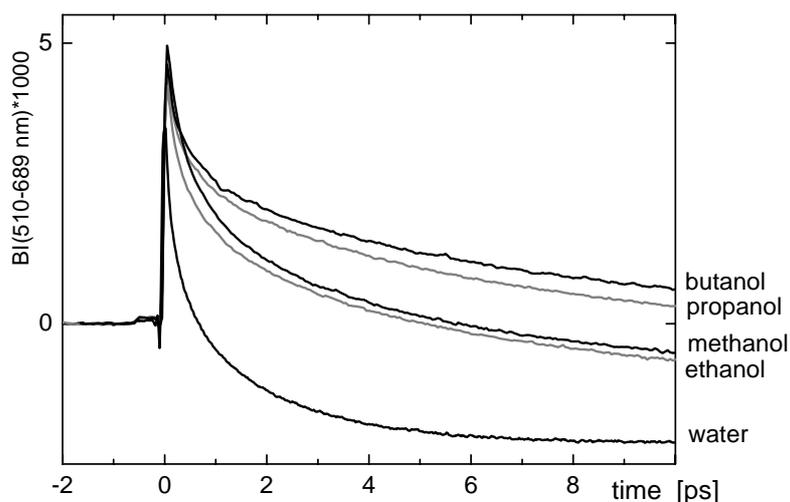


Abb. 2. Bandintegral über die stimulierte Emission des angeregten Produktes in Abb.1, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Der Verlauf gibt die Zunahme des Dissoziationsprodukts im angeregten Zustand wieder. Er wird quantitativ durch dielektrische Relaxation der Umgebung bestimmt (vgl. Abb. 6).

(b) Inermolekularer Ladungstransfer in symmetrischem Bianthryl /KLE03, LSK04b*/
 9,9'-Bianthryl (BA, Abb. 3) und seine Derivate (z.B. CBA) gelten als klassisches Beispiel für photoinduzierten inermolekularen Elektronentransfer. Dabei wird die hohe Symmetrie der Verbindung gebrochen, was ein interessantes Problem hinsichtlich der reaktiven Koordinaten darstellt. Frühere Messungen der transienten Fluoreszenz ergaben, dass der Prozess in polarer Umgebung durch die Solvation S bestimmt wird und dass die Torsion q zwischen den Anthracen-Einheiten unbedeutend ist. In unpolarer Umgebung dagegen relaxiert der angeregte Zustand eindeutig entlang q . In jüngster Zeit wurden zwei Prozesse für angeregtes BA *in polarer Lösung* unterschieden [3]. Der lokal angeregte Zustand (LE) kann durch eine transiente Absorptionsbande bei 370 nm beobachtet werden, während der ladungsverschobene Zustand (CT) bei 350 nm und 650 nm absorbiert. In Ethanol wurde zusätzlich noch während der optischen Anregung (0.5 ps) eine Verbreiterung von vibronischer Struktur im Bereich 400-450 nm beobachtet, wo der lokal angeregte Zustand stimulierte Emission zeigen sollte. Dies wurde, wie üblich, als Torsionsbewegung der beiden Anthracen-Einheiten gegeneinander gedeutet. Die Beobachtung wurde so erklärt, dass – ausgehend von der Franck-Condon Geometrie – zuerst ein Wellenpaket entlang der Torsionskoordinate läuft, welches dann zu einer breiten Verteilung von Torsionswinkeln relaxiert. Lösungskontrollierter Elektronentransfer würde danach als getrennter Prozess stattfinden.

In der vergangenen Förderperiode haben wir das Torsions-Modell für BA und Derivate in polarer Lösung widerlegt. Unsere Messungen zeigen quantitativ, dass die Reaktion von Anfang an vom Lösungsmittel kontrolliert wird. Das bedeutet, dass die innermolekulare Reaktionskoordinate q hochfrequent ist. Um welche reaktive Mode es sich dabei handelt und welche "tuning modes" im reaktiven System angeregt werden, ist noch unklar. Unter Variation der Anregungswellenlänge und -Intensität, der Polarisation, und des Lösungsmittels wurde eine große Anzahl von spektralen Evolutionen für BA und CBA gemessen. Die Auswertung zur Klärung der vibronischen Kopplung zwischen LE und CT Zuständen steht noch bevor. Ein typische transiente Absorption zeigt Abb. 3 für Bianthryl in Acetonitril. Wichtig ist eine vollständige Erfassung der ESA Banden im UV, um die Population der CT und LE-Zustände zu bestimmen. In diesem Bereich wurden Zeitauflösung (<100 fs) und photometrische Genauigkeit entscheidend gegenüber den Literaturwerten verbessert.

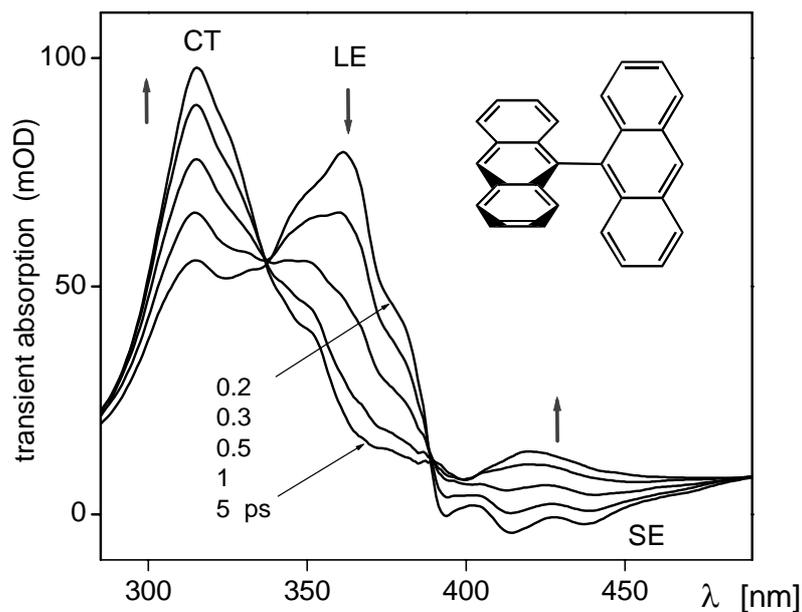


Abb. 3. Transiente Absorption von Bianthryl in Acetonitril nach Anregung bei 397 nm. LE und CT – $S_n \leftarrow S_1$ Absorption des lokal angeregten bzw. Charge-Transfer Zustands; SE – stimulierte Emission des lokal angeregten Zustands (Detektion im magischen Winkel).

Wir zeigten zunächst, daß die Reaktion $LE \rightarrow CT$ nicht in zwei Schritten (Torsion gefolgt von Ladungstransfer) erfolgt. Dazu wurde die Evolution durch ein einfaches Precursor-Successor Modell beschrieben. Wie erwähnt muß das Kohärenzspektrum um $t=0$ berücksichtigt werden. Die Beschreibung ist in Abb. 4a dargestellt; Abb. 4b gibt die assoziierten Spektren wieder.

Durch derartige Analysen wurde die Ladungstransfer-Kinetik in BA und CBA für eine Reihe von Lösungsmitteln ermittelt und verglichen. Daraus wurde folgendes Modell entwickelt:

Der intrinsische Prozess ist unaufgelöst schnell; die prominenten CT und LE Banden (z.B. in Abb. 3) sind Ausdruck eines Gleichgewichts entlang der Reaktionskoordinate q . Durch Solvation S wird das Gleichgewicht in Richtung auf den CT-Zustand verschoben. Wir konnten die Gleichgewichtskonstante und damit ΔG^0 als Funktion der Zeit bestimmen. Durch $\Delta G^0(t=0)$ wurde die energetische Lage des CT-Zustandes vor der Lösungsreorganisation erstmalig charakterisiert.

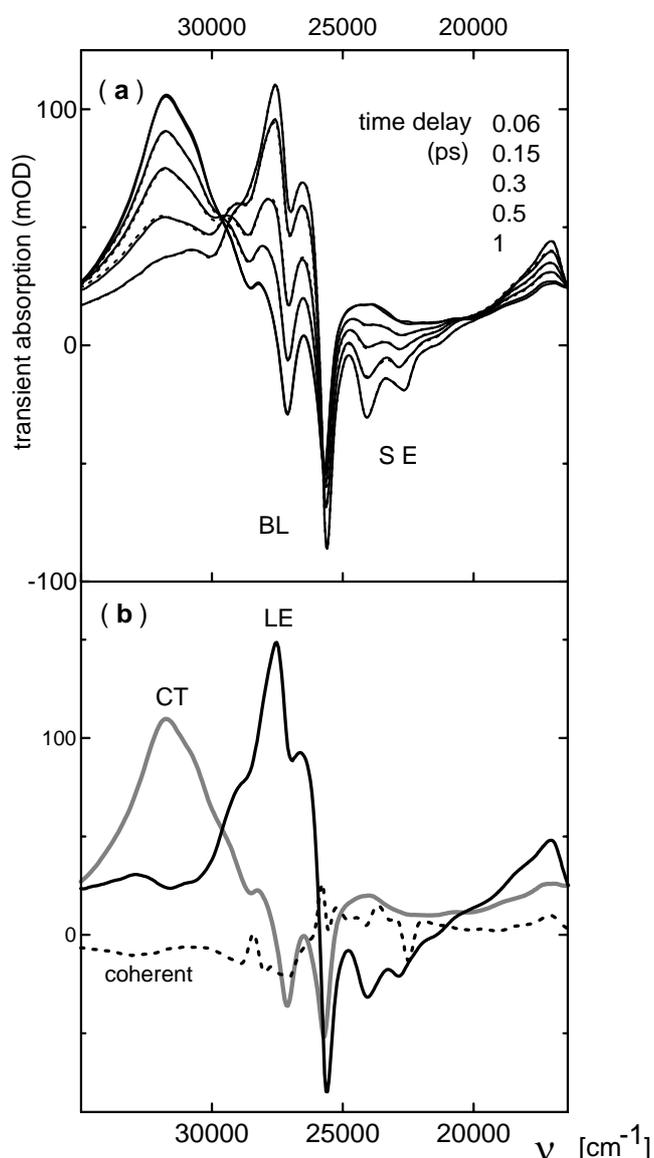


Abb. 4. Analyse der transienten Absorption von Bianthryl in Acetonitril nach Anregung bei 393 nm. (a) gemessene Spektren (durchgezogene Linien) und Simulation (gestrichelt) durch LE, CT, und kohärentes Spektrum (b).

(c) Ultraschnelle Schwingungsrelaxation und Solvation des Zwitterions N-Methyl-Quinol-6-on in Wasser /LEK04a*/

Die zuvor behandelte Photosäure 6HQ^+ liegt in Wasser bei pH9 als konjugierte Base vor. Diese neue Verbindung ist elektrisch neutral (formal "N-Methyl-Quinol-6-on", kurz MQ) doch wird besser als Zwitterion beschrieben. Deshalb ist MQ sehr gut wasserlöslich; das Absorptionsmaximum in Wasser liegt bei 409 nm, das Fluoreszenzmaximum bei 611 nm. Die optischen Spektren weisen negative Solvatochromie auf, d.h. das Dipolmoment wird durch Übergang in den S_1 -Zustand verkleinert.

Wasserlösliche Fluoreszenzfarbstoffe mit starker Solvatochromie sind von hohem Interesse als molekulare Sonden für diagnostische Zwecke. Eine ideale Sonde soll durch stationäre Fluoreszenz die Polarität der Umgebung anzeigen oder durch zeitaufgelösten Bandabstand (Stokes-Verschiebung) die Umgebungsdynamik. Die besten dynamischen Sonden sind 7-Amino-Coumarine, z.B. C153. In polaren Lösungen wurde der Relaxationsverlauf von angeregtem C153 aber immer nur *ähnlich* demjenigen gefunden, der für reines Lösungsmittel berechnet wird. Dieser Effekt wurde in der Literatur als "Molekularität der Solvation" ausführlich behandelt /4/. Dabei soll es sich um ein grundsätzliches Phänomen handeln, weil die Sonde die Struktur der Flüssigkeit stört und dadurch die lokale Flüssigkeitsdynamik verändert. Wir konnten aber zeigen, daß in C153 innermolekulare Reorganisation auf einer sub-ps Zeitskala erfolgt /5/. Die Frage, ob die Ursachen für Molekularität in der Umgebung oder in der Sonde selbst anzusiedeln sind, ist weiter offen. Statt einer Beantwortung wurde die dynamische Theorie auf komplexe Umgebung (Micellen, Cyclodextrin, DNA, usw.) erweitert /6/ während entsprechende Experimente mit Mischungen nur Zusammenhänge aufzeigen.

In der vergangenen Förderperiode untersuchten wir die Relaxationsdynamik von angeregtem MQ in polaren Lösungsmitteln. Ziel war (1) die quantitative Erfassung der Stokesverschiebung (die zu frühen Zeiten nicht exponentiell sein kann) als Funktion der Zeit, (2) der Vergleich mit idealer Solvation, und (3) der Versuch, den Unterschied durch Veränderung der Anregungswellenlänge zu beeinflussen. So sollten innermolekulare Prozesse aktiviert und erkannt werden. Durch diese Arbeiten konnten wir zeigen, daß MQ eine ideale Sonde zur Messung der polaren Flüssigkeitsdynamik ist. Im Prinzip kann man dielektrische Dispersion mit dieser Sonde lokal messen, d.h. auf einer molekularen Längenskala. Ähnliche Messungen führten wir mit C153 in DNA durch /BAM03/ doch ist die Interpretation wegen des erwähnten innermolekularen Beitrags schwierig.

Transiente Absorptionsspektren von MQ in Wasser (pH 9) zeigt Abb. 5. Die dynamische Stokes-Verschiebung der SE ist leicht erkennbar. Abb. 6 zeigt die Wellenzahl $\tilde{\nu}_{SE}$ des Maximums der SE-Bande in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t (graue Linie). Schwingungskohärenz in niederfrequenten Moden des Moleküls führt zur Frequenzmodulation der Bande im ps Zeitbereich.

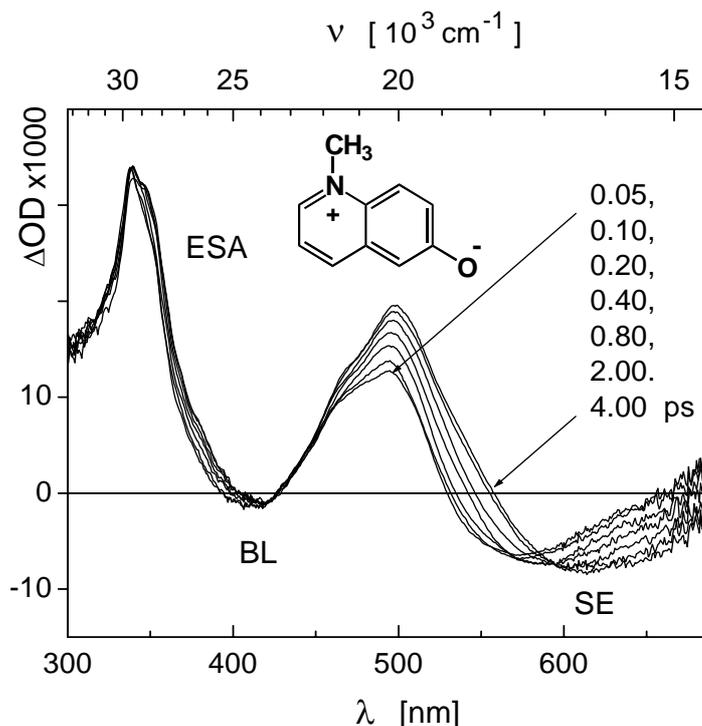


Abb. 5. Transienten Absorption von N-Methyl-Quinol-6-on in Wasser (pH 9) nach optischer Anregung bei 450 nm. Die Bande für stimulierte Emission (SE) verschiebt sich insgesamt um 3500 cm^{-1} zu kleinerer Energie. Die Bande für "excited state absorption" (ESA) erfährt eine geringe Blauverschiebung.

Zur Berechnung der idealen Solvation in Wasser wird die dielektrische Dispersion $\epsilon(\tilde{\nu})$ bis zu den Molekülschwingungen benötigt. Daten für die einzelnen Spektralbereiche sind vielfach kompiliert; der neuste Stand für 25°C wurde in Abb. 7 zusammengetragen (Punkte). Wir fanden keine Darstellung in Linienformfunktionen, sodass die Kramers-Kronig Beziehung erfüllt ist. Marcus /7/ benutzte zur Interpolation deshalb Splines. Stattdessen führten wir eine Expansion in Mori-Linienformen durch (Linien) /8/.

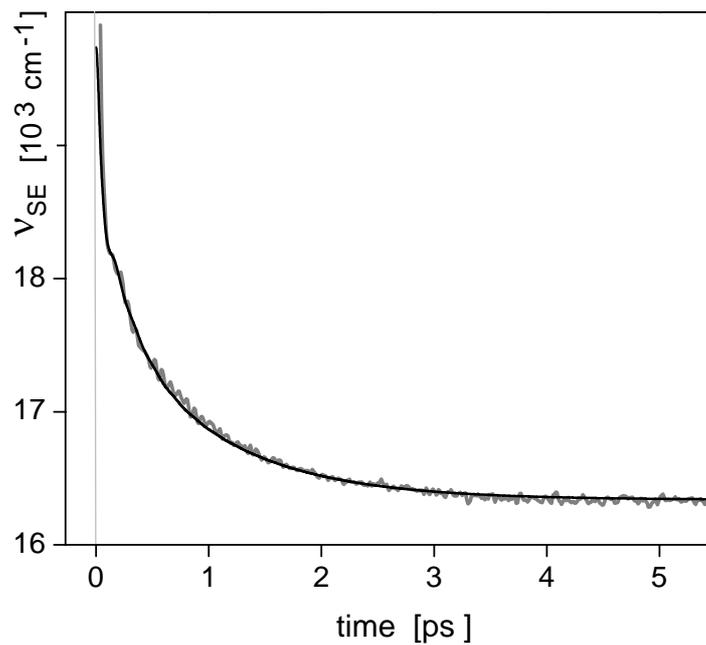


Abb. 6. Wellenzahl des Maximums der Bande für stimulierte Emission in Abb. 5 (nach Zerlegung der transienten Spektren in Komponenten – graue Linie) und Berechnung mit der dielektrischen Kontinuums-Theorie (schwarze Linie) aus $\epsilon(\omega)$ von Wasser. Molekulare Anpassungsparameter sind die Stokes-Verschiebung und der Brechungsindex im Hohlraum.

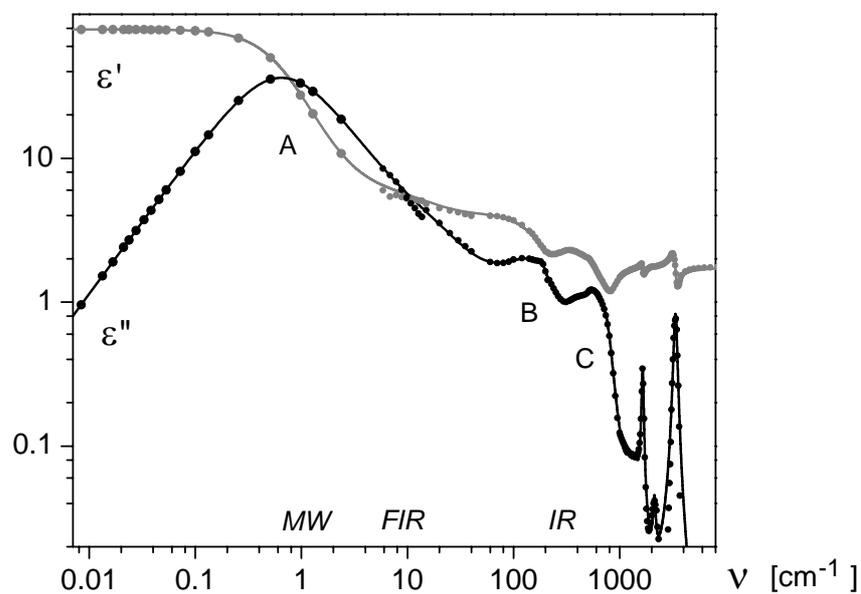


Abb. 7. Dielektrische Dispersion von Wasser bei 25°C (Punkte) aus Mikrowellen, Fern-Infrarot und Infrarot-Messungen, und Anpassung durch Linienform-Funktionen. A,B,C bezeichnen charakteristische breite Bandbereiche.

Mit der Kontinuumstheorie kann die Relaxationskurve berechnet werden. Dazu wird die komplexe Suszeptibilität für dipolare Relaxation gebildet /9/

$$\chi_{\text{dip}}(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{2\varepsilon(\omega) + n_{\text{cav}}^2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + n_{\text{cav}}^2}.$$

(n_{cav} wird aus der elektronischen Polarisierbarkeit α der Probe und einem effektiven Hohlraum-Radius r bestimmt.) Unter Benutzung des Fluktuations-Dissipationstheorems gelangt man zur normierten Relaxationsfunktion. Skalierung mit der gesamten Stokesverschiebung ergibt die durchgezogene Linie in Abb. 6. Wenn man die Dipolmomente und Polarisierbarkeit der solvatochromen Sonde als quantenchemisch gegeben betrachtet, so ist der Hohlraumradius einziger Anpassungsparameter. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Kurven in Abb. 6 beweisen, daß MQ eine ideale Sonde zur Messung polarer Flüssigkeitsdynamik ist.

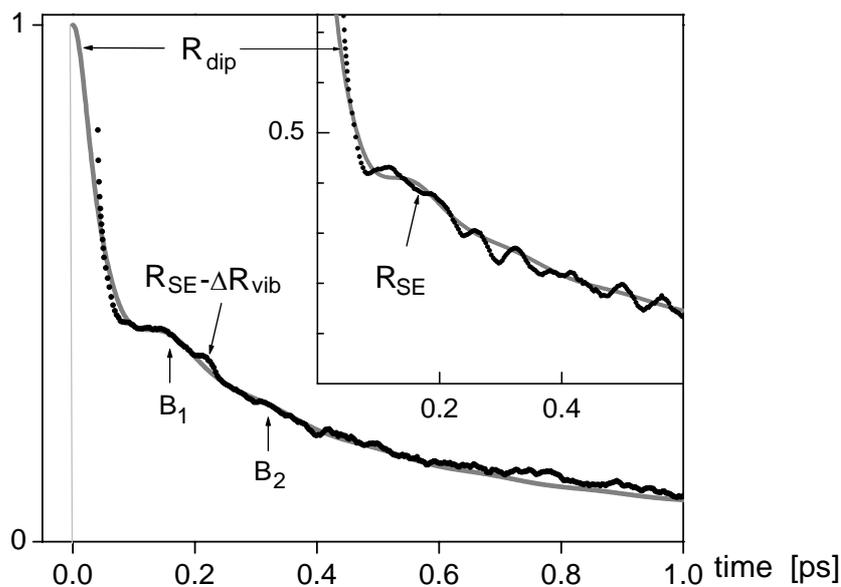


Abb. 8. Experimentelle Relaxationsfunktion R_{SE} (Inset) und nach Abzug der Frequenzmodulation durch Molekülschwingungen, $R_{\text{SE}} - \Delta R_{\text{vib}}$. Eine schwach untergedämpfte Schwingung (B_1 , B_2) entspricht der berechneten Dipolrelaxation R_{dip} (graue Linie)

Genauere Betrachtung zeigt leicht untergedämpftes Verhalten der theoretischen Dipolsolvatation bei 160 fs. Die Oszillation ist zurückzuführen auf die Bande B von $\varepsilon(\omega)$ (vgl. Abb. 7), ist also ein Wellenpaket in der Wasser-Solvathülle. Der Zeitbereich 0-1 ps ist in Abb. 8 genauer dargestellt (mit einer anderen Messung, die bei höherer Auflösung nur bis 1.2 ps reicht). Das Solvathüllen-Wellenpaket ist auch anhand der experimentellen Kurve zu sehen,

wenn man von dieser die (höherfrequente) intramolekulare Frequenzmodulation abzieht. Auch das System MQ/Wasser bestätigt /9/ die Kontinuumstheorie der polaren Solvation.

2. Analyse des Kohärenz-Spektrums aus Messungen der fs-transienten Absorption mit einem Superkontinuum /DKE03, DEK04*/

Transiente Absorption (TA) mit variabler Frequenz ω_{probe} ermöglicht, wie gezeigt, die Messung des Energieabstands $\Delta E(t)$. In diesem Sinn ist TA äquivalent zu 3PPE Experimenten bei vergleichsweise einfacher Geometrie. Letztere bewirkt, daß unerwünschtes Signal ("coherent artifact" oder "coherence spike") erzeugt wird wenn Pump- und Probe-Puls zeitlich überlappen. Es ist üblich, das unerwünschte Signal durch eine Apparatfunktion zu beschreiben und abzuziehen. Jedoch enthält das "artifact" reiche dynamische und spektrale Information, die bei solcher Korrektur vernachlässigt wird. Deshalb kann man einen gemessenen Zeitverlauf um $t=0$ nicht sinnvoll interpretieren. Dazu sind vielmehr ein Modell für das System und Annahmen zu den Feldern nötig. In einer früheren Arbeit hatten wir das Pumpfeld nichtresonant angesetzt. Wir konnten zeigen, daß das Abtastfeld als Gauss-förmiger Puls mit linearem Phasenverlauf beschrieben werden kann. Damit erhielten wir analytische Ausdrücke für das Signalspektrum $S(\omega, t)$ /10/.

In der vergangenen Förderperiode haben wir die Behandlung der TA mit einem Superkontinuum auf resonante Anregung ausgedehnt. Das System wird durch drei elektronische Zustände S_0 , S_1 und S_n beschrieben, deren jeder drei Schwingungszustände aufweist: den schwingungslosen Zustand $|0\rangle$ und die angeregten Zustände $|v_a = 1\rangle$ und $|v_b = 1\rangle$. Derart sind vibronische Übergänge a^1_0 einer Schwingungsmode a (oder b) möglich. Insgesamt kann das Modell die wesentlichen Beobachtungen einer transienten Absorptionsmessung wiedergeben, also Ausbleichen (BL), Absorption $S_n \leftarrow S_1$ (ESA), und stimulierte Emission $S_1 \rightarrow S_0$ (SE), wobei jeder Übergang Aktivität in einer niederfrequenten Mode a und einer hochfrequenten Mode b aufweisen kann. Die Dephasierung der Elektron- und Kernzustände wurde in der Bloch-Näherung angesetzt. Ein Ziel der Arbeit war demnach, die elektronische Dephasierungszeit aus dem "coherent artifact" zu bestimmen. Für dieses Modell existiert wahrscheinlich keine analytische Lösung $S(\omega, t)$ mehr. Es gelang aber, die aufwendigen Dreifachintegrale so zu reduzieren, daß sie in Tabellen abgelegt werden können

/DKE03/. Damit haben wir in letzter Zeit eine Anpassung des Modells an Messungen vorgenommen.

Im Folgenden werden Messungen an Rhodamine101 in Methanol beschrieben. Die optische Anregung erfolgte bei 480 nm, wo die Absorptionsquerschnitte für $S_n \leftarrow S_1$ und $S_1 \leftarrow S_0$ etwa gleich sind. Die Aufgabe bestand darin, die linearen Spektren und die fs-zeitaufgelösten Spektren gleichzeitig anzupassen, wobei der gesamte Zeitbereich einschließlich des Bereichs um $t=0$ zu beschreiben war. Die folgenden Abbildungen 9-11 zeigen das Ergebnis. Zwei Moden mit $\tilde{\nu}_a = 850 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_b = 1480 \text{ cm}^{-1}$ sind aktiv (Abb. 9). Das Spektrum bei $t=0$ ist in Abb. 10 gezeigt (Messpunkte) und in seinen kohärenten (C) und sequentiellen (S) Anteil zerlegt. Die beobachtete vibronische Struktur wird durch den kohärenten Beitrag erzeugt. Hier ist die Frage wichtig, welchen Übergängen sie entspricht. Dazu wurde in Abb. 11 das Modell variiert, indem Schwingungsmoden in den elektronischen Zuständen gezielt aus- oder eingeschaltet wurden. Der Vergleich zeigt, daß die Struktur einer stimulierten Ramanstreuung zwischen Schwingungszuständen im S_1 zugeordnet werden muss. Bei Veränderung der Anregungswellenlänge findet man ein charakteristisches Verhalten der vibronischen Struktur. Diese Rechnungen werden zum Verständnis von optischen Kontrollexperimenten mit Breitbanddetektion beitragen.

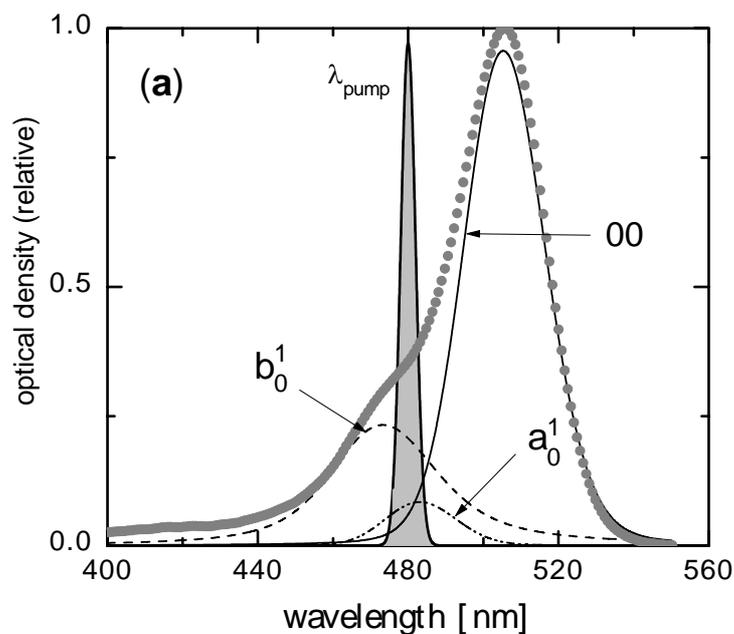


Abb. 9. Absorptionsspektrum von Rhodamin101 in Methanol (Punkte) und Zerlegung in vibronische Banden (Mode a – 850 cm^{-1} , b – 1480 cm^{-1})

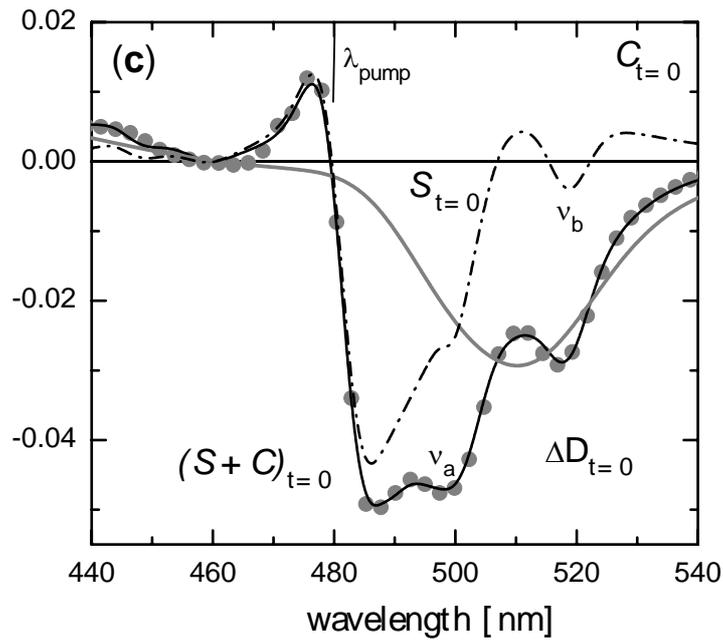


Abb. 10. Transientes Absorptionsspektrum von Rh101 in Methanol bei $t=0$ (Punkte). S – sequentielles Spektrum, C – Kohärenzspektrum aus einer globalen Anpassung.

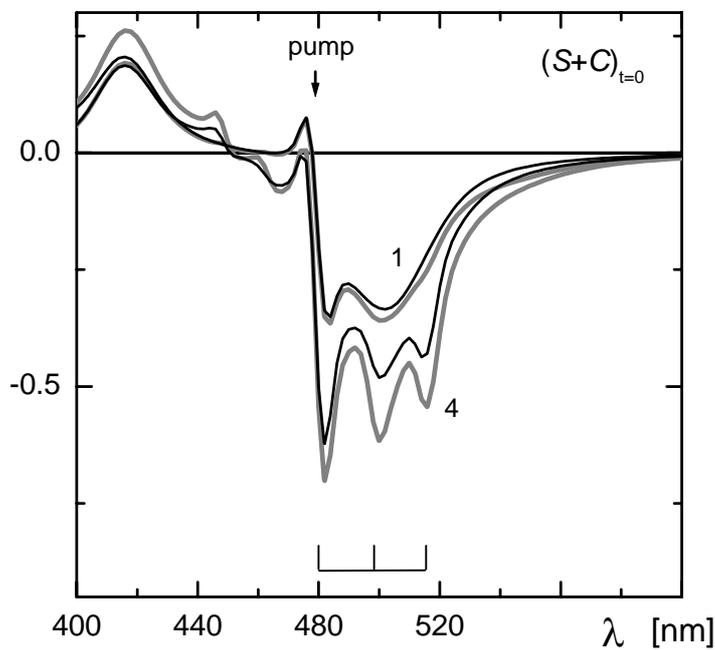


Abb. 11. Abhängigkeit des transienten Spektrums bei $t=0$ von der Schwingungsstruktur der Zustände S_0 , S_1 , und S_n . Berücksichtigung der aktiven Moden nur in S_0 (1), nur in S_n (2), nur nicht in S_0 (3) und nur nicht in S_n (4). Durch Vergleich mit Abb. 10 folgt daß die Schwingungsstruktur Ramanübergängen im S_1 entspricht.

Literatur

- /1/ M. J. Lang, X. J. Jordanides, X. Song, G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **110**, 5884 (1999).
- /2/ M. Rini, B. Z. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, Science **301**, 349 (2003).
- /3/ M. Jurczok, P. Plaza, M. M. Martin, Y. H. Meyer, W. Rettig, Chem. Phys. **253**, 339 (2000).
- /4/ M. Maroncelli, J. Mol. Liquids **57**, 1 (1993).
- /5/ A. Mühlfordt, R. Schanz, N. P. Ernsting, V. Fartzdinov, S. Grimme, Phys. Chem.-Chem. Phys. **1**, 3209 (1999).
- /6/ N. Nandi, Bhattacharyya, B. Bagchi, Chem. Rev. **100**, 2013 (2000).
- /7/ C. P. Hsu, X. Song, R. A. Marcus, J. Phys. Chem. B **101**, 2546 (1997).
- /8/ N. P. Ernsting, G. M. Photiadis, H. Hennig, T. Laurent, J. Phys. Chem. A, **106**, 9159 (2002).
- /9/ J. Ruthmann, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, J. Chem. Phys. **109**, 5466 (1998).
- /10/ S.A. Kovalenko, A. L. Dobyakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, Phys. Rev. A **59**, 2396 (1999)

Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Teilprojekts

- /BAM03/ *"Measurements of fluctuations in DNA structure on the nanosecond to femtosecond time scales"*,
M.A. Berg, D. Andreatta, C. J. Murphy, R. S. Coleman, J. L. Pérez-Lustres, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, Abstracts of Papers, 226th ACS National Meeting, New York, NY, United States, September 7-11, (2003)
- /KLE03/ *"Photoinduced Electron Transfer in Bianthryl and Cyanobianthryl in Solution: The Case for a High-Frequency Intramolecular Reaction Coordinate"*,
S. A. Kovalenko, J. L. Pérez-Lustres, N. P. Ernsting, W. Rettig, J. Phys. Chem. A **107**, 10228 (2003).
- /DKE03/ *"Electronic and vibrational coherence effects in broadband transient absorption spectroscopy with chirped supercontinuum probing"*,
A. L. Dobyakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting J. Chem. Phys. **119**, 988 (2003).
- /KRS02/ *"Femtosecond spectroscopy of p-dimethylaminocyanostilbene in solution -- no evidence for dual fluorescence "*,
S. A. Kovalenko, R. Schanz, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, PCCP **4**, 703 (2002).
- /EKS01/ *"Wave-packet-assisted decomposition of femtosecond transient UV/vis absorption spectra: application to excited-state intramolecular proton transfer in solution"*,
N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, and V. Farztdinov, J. Phys. Chem. A, **105**, 3443 (2001).
- /KSH01/ *"Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy "*,
S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, and N. P. Ernsting, J. Chem. Phys. **115**, 3256 (2001)

In Vorbereitung

- /DKE04*/ *"Coherence spectra and electronic dephasing time of dyes in solution from femtosecond transient absorption spectroscopy with chirped supercontinuum probing"*,
A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting
- /LEK04*/ *"Femtosecond solvation dynamics of 6-hydroxy-quinolinium in water"*,
a J. L. Pérez-Lustres, N.P. Ernsting, S.A. Kovalenko, M. Mosquera-González, T. Senyushkina.
- /LKM04*/ *"Proton transfer from excited 6-Hydroxy-Quinolinium to solvent: interplay between intramolecular and solvation coordinates in proton-accepting solvents"*,
J. L. Pérez-Lustres, S.A. Kovalenko, M. Mosquera-González, T. Senyushkina.
- /LSK04b*/ *"Modeling of the ultrafast intramolecular electron transfer dynamics in bianthryl and cyanobianthryl by Redfield's theory"*,
J. L. Pérez-Lustres, T. Senyushkina, S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting, ..

Promotionen:

Dr. R. Schanz, *"Femtosecond fluorescence broadband upconversion"*, (Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, 2002)

Mitarbeiter:

J. L. Pérez-Lustres, J. L., Dr., Wiss. Mitarbeiter, Chemie; Senyushkina, T., Dr., Wiss. Mitarbeiterin, Physik; Dobryakov, A., Dr., Wiss. Mitarbeiter, Physik; Ernsting, N.P., Prof. Dr., Wiss. Mitarbeiter, Chemie; Kovalenko, S. Dr., Wiss. Mitarbeiter, Physik; Steingräber, H., Technikerin, Chemie.