

## MO 20: Photochemie 1

Zeit: Donnerstag 10:30–12:30

Raum: VMP 6 HS-G

**Preisträgervortrag** MO 20.1 Do 10:30 VMP 6 HS-G  
**Photophysics of hydrogen bond: from theory to applications**  
 — ●ANDRZEJ L. SOBOLEWSKI — Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warsaw, Poland — Träger des Smoluchowski - Warburg Physik Preises

Hydrogen bonds are ubiquitous in organic matter. They govern, for example, molecular recognition in DNA and determine to a large extent the secondary structure of proteins. While the structure and functionality of hydrogen bonds in the electronic ground state have been investigated since decades and are thus quite well understood, much less is known on the properties of hydrogen bonds in excited electronic states and on their role in photochemical processes.

We have shown recently that radiationless deactivation channel associated with conical intersection between the electronically excited state and the ground state for proton-transfer reaction along intra- or inter-molecular hydrogen bonds may provide a very effective mechanism for explanation of functionality of commercial organic photostabilizers, and the photostability of biological molecules such as DNA and proteins, respectively.

In this presentation some potential applications of the above mentioned phenomena will be outlined. Thus the mechanistic aspects of the excited-state intra-molecular proton-transfer (ESIPT) process may be utilized in construction of optically driven photostable molecular switches, while the electron-driven proton-transfer (EDPT) phenomenon along the inter-molecular hydrogen bond(s) may provide a template for designing of artificial molecular systems which split water using solar radiation.

MO 20.2 Do 11:15 VMP 6 HS-G  
**Ringöffnungsreaktion eines trifluorierten Indolylfulgids: Modenspezifische Photochemie nach Voranregung** — ●SIMONE DRAXLER<sup>1</sup>, THOMAS BRUST<sup>1</sup>, STEPHAN MALKMUS<sup>1</sup>, JESSICA A. DIGIROLAMO<sup>2</sup>, WATSON J. LEES<sup>2</sup>, WOLFGANG ZINTH<sup>1</sup> und MARKUS BRAUN<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München — <sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University Miami, USA

Die Ringöffnungsreaktion eines trifluorierten Indolylfulgids wurde als Funktion der Temperatur und optischen Voranregung untersucht. Hierbei wurde eine Abnahme der Reaktionszeit mit der Temperatur von 10,3 ps bei 12 °C auf 7,5 ps bei 60 °C beobachtet. Gleichzeitig stieg die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion von 3.1% (12 °C) auf 5.0% (60 °C).

Wird die Reaktion aus einem Nichtgleichgewichtszustand, der durch eine vorgeschaltete Ringschlussreaktion präpariert wurde, ausgelöst, beschleunigt sich die Ringöffnungsreaktion und ihre Quanteneffizienz verdreifacht sich. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse deutet auf modenspezifische Photochemie hin, in der die photochemisch aktiven Moden der Ringöffnungsreaktion effizient durch die vorausgehende Ringschlussreaktion angeregt werden.

MO 20.3 Do 11:30 VMP 6 HS-G  
**Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion eines neu synthetisierten trifluorierten Dicyclopropylfulgids** — ●ALEXANDER POPP<sup>1</sup>, THOMAS BRUST<sup>1</sup>, SIMONE DRAXLER<sup>1</sup>, WATSON J. LEES<sup>2</sup>, WOLFGANG ZINTH<sup>1</sup> und MARKUS BRAUN<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München — <sup>2</sup>Florida International University Miami

Der molekulare Schalter trifluoriertes Dicyclopropylfulgid zeigt ausgeprägtes photochromes Verhalten und hohe thermische sowie photochemische Stabilität. Die Absorptionsbanden seiner zwei Isomere sind klar getrennt und ermöglichen somit genaues Adressieren der photochemischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion.

Die Quantenausbeuten und Reaktionsdynamiken der beiden photochemischen Reaktionen wurden mittels stationärer und transienter Absorptionsspektroskopie im Femtosekundenbereich untersucht. Während die Ringschlussreaktion keine Temperaturabhängigkeit zeigt, erhöht sich die Quantenausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit der Ringöffnung mit steigender Temperatur. Dies deutet auf ein aktiviertes Verhalten hin, das nach Arrhenius beschrieben werden kann.

Des Weiteren werden die spektroskopischen Ergebnisse mit einem strukturell ähnlichen Fulgid verglichen. Daraus können der Einfluss der beiden Cyclopropyl-Gruppen auf die Stabilität der beiden Isomere

und die Parameter der photochemischen Reaktionen abgeleitet werden.

MO 20.4 Do 11:45 VMP 6 HS-G  
**Photodissociation dynamics of trans-methyl nitrite studied by velocity map imaging** — ●SIARHEI DZIARZHYTSKI and FRIEDRICH TEMPS — Institut für Physikalische Chemie Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel

The dissociation dynamics of methyl nitrite (CH<sub>3</sub>ONO) provides an interesting test for the theory of photodissociation. The knowledge about the NO and CH<sub>3</sub>O internal energy distributions and their dependences on the initial vibrational state provides insight into the dissociation dynamics and the potential energy surface of the excited electronic state. The task is to establish the correct pathway for photodissociation, the determination of which strongly depends on the correct assignment of the UV absorption spectrum of methyl nitrite. The photolysis of trans-methyl nitrite excited to the S<sub>1</sub> state with 0 and 1 quanta of excitation in the N=O - stretching mode has been investigated. The primary NO fragments were probed by (1+1) REMPI in specific rovibrational states. Two dissociation pathways were found: a vibrationally non-adiabatic predissociation, and an adiabatic channel via tunneling through a potential barrier on the S<sub>1</sub> potential energy surface. The O-NO bond dissociation energy was determined to be  $D_0 = 13560 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  and an S<sub>1</sub> excited state lifetime of  $\tau \approx 350 \text{ fs}$  was found. The data support previous experimental and theoretical results on cis-methyl nitrite and unambiguously settle the question of the correct vibrational band assignment in the UV spectrum of cis-isomer.

MO 20.5 Do 12:00 VMP 6 HS-G  
**Ultrafast Photoisomerization despite Severe Constraints in a Bridged Azobenzene with Enhanced Photochromic Properties Studied by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy** — ●FALK RENTH<sup>1</sup>, RON SIEWERTSEN<sup>1</sup>, RAINER HERGES<sup>2</sup>, BENGT STEHNBUCHHEIM<sup>2</sup>, and FRIEDRICH TEMPS<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Institut für Physikalische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel — <sup>2</sup>Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel

The *Z-E* and *E-Z* photoisomerizations of the severely constrained azobenzene 5,6-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**1**) following S<sub>1</sub> excitation were studied by fs-time-resolved spectroscopy in *n*-hexane as solvent. Compared to azobenzene, **1** showed enhanced photochromic properties, with well-separated S<sub>1</sub> absorption maxima at 405 nm for the thermodynamically stable **1Z** and 490 nm for **1E**. The broadband transient absorption measurements gave time constants of 0.1 and 0.28 ps (**1Z**) and < 0.05 and 0.35 ps (**1E**). The smaller time constants could be attributed to the initial dynamics out of the Franck-Condon region. The larger time constants relate to the sub-ps radiationless deactivation and suggest barrierless reaction pathways involving a conical intersection, despite the significant steric restrictions. The data indicate high photoisomerization quantum yields. Time-dependent DFT calculations were compatible with a hula-twist isomerisation pathway. The improved photochromic properties, ultrafast photoisomerization time scales and high quantum yields make **1** a promising candidate as molecular optical switch especially at low temperatures.

MO 20.6 Do 12:15 VMP 6 HS-G  
**Photoionisation reaktiver Moleküle mit Synchrotronstrahlung** — ●PATRICK HEMBERGER<sup>1</sup>, BASTIAN NOLLER<sup>1</sup>, MICHAEL SCHNEIDER<sup>1</sup>, INGO FISCHER<sup>1</sup>, MELANIE JOHNSON<sup>2</sup>, ANDRAS BOEDI<sup>2</sup>, THOMAS GERBER<sup>2</sup>, GUSTAVO GARCIA<sup>3</sup>, HÉLOISE SOLDI-LOSE<sup>3</sup>, LAURENT NAHON<sup>3</sup> und CHRISTIAN ALCARAZ<sup>4</sup> — <sup>1</sup>Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Institut für Physikalische Chemie, Am Hubland, D-97074 Würzburg — <sup>2</sup>Swiss Light Source, Paul-Scherrer-Institut, 5232 Villigen, Schweiz — <sup>3</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48 91192 GIF-sur-YVETTE, Frankreich — <sup>4</sup>Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000 CNRS - Université Paris-Sud 11, Bât 350, 91405 Orsay, Frankreich

Die Photoionisation und dissoziative Photoionisation von Radikalen, Carbenen und deren Vorläufern ist trotz ihrer fundamentalen Bedeutung in Hochenergieumgebungen (Verbrennungsprozesse, interstellare Raum), weitgehend unerforscht. Durch Synchrotronexperimente, unter Anwendung der TPEPICO- Technik, konnten adiabatische bzw. vertikale Ionisierungsenergien von vier reaktiven Intermediaten, sowie die

---

Schwellen für die DPI der Precursor ermittelt werden. Des Weiteren konnte eindeutig bewiesen werden, dass die reaktiven Spezies pyrolytisch erzeugt wurden und nicht durch DPI der Vorläufer.