

## MO 6: Photochemie II

Zeit: Dienstag 11:00–13:00

Raum: 3F

MO 6.1 Di 11:00 3F

**Zweiphotonenangeregte Fluoreszenz an Rhodaminen** — ●ANDREAS GARZ, CHRISTIAN SPITZ und RALF MENZEL — Universität Potsdam, Germany

Die simultane Zwei-Photonen-Absorption, bei der jedes Photon die Hälfte der Übergangsenergie aufbringt, hat eine quadratische Intensitätsabhängigkeit. Dies wird anhand der Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungsintensität mit fs Pulsen und Anregungsintensitäten bis  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> demonstriert. Vorgestellt werden intensitätsabhängige Messungen der Fluoreszenzintensität verschiedener Rhodamine (123, 6G, B). Dabei ist zu beobachten, dass ab einer konzentrationsabhängigen Schwellintensität die Fluoreszenz mit zunehmender Anregungsintensität wieder abnimmt, was auf die energetisch passende Excited State Absorption (ESA) von Rhodamin zurückgeführt wird. Weiterhin wird beobachtet, dass die Fluoreszenz, nachdem sie um zwei Größenordnungen zurückgegangen ist, für noch höhere Anregungsintensitäten wieder mit der Anregung ansteigt. Der dabei beobachtete Anstieg ist uneinheitlich für die untersuchten Moleküle und wird auf der Grundlage von Ratengleichungen diskutiert.

MO 6.2 Di 11:15 3F

**Frenckel Exzitonen auf molekularen Aggregaten zwischen 10 und 330 K** — ●CHRISTIAN SPITZ, ANTONIO SAGHATI und RALF MENZEL — Universität Potsdam, Deutschland

Auf ausgedehnten Farbstoffaggregaten können optische Anregungszustände aufgrund der Dipol-Dipol Wechselwirkung delokalisieren. Auf J-Aggregaten erreichen diese Anregungszustände als so genannte Frenckel Exzitonen einen im Vergleich zum Einzelmolekül um Größenordnungen erhöhten Wirkungsquerschnitt. Die energetische und räumliche Propagation dieser Exzitonen hängt stark von dem Ordnungsgrad und somit der Temperatur der Aggregate ab. Obwohl die J-Aggregate bereits seit 1936 bekannt sind, wirft die Temperaturabhängigkeit der Exzitonenpropagation noch Rätsel auf und wird durch zwei theoretische Ansätze unterschiedlich beschrieben. In diesem Beitrag werden erstmals Messungen an einer Aggregatpräparation vorgestellt, die eine Variation der Temperatur zwischen 10 K und 330 K ohne Phasenübergang erlaubt. Anhand der experimentellen Ergebnisse werden die beiden Theorien verglichen.

MO 6.3 Di 11:30 3F

**Zeitaufgelöste ns-Spektroskopie an heterozyklischen N-Oxiden** — ●NADJA REGNER, THORBEN CORDES und PETER GILCH — LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstraße 67, 80538 München

Photoreaktionen von heterozyklischen N-Oxiden sind nützliche synthetische Werkzeuge zur Erzeugung von anderweitig schwer zugänglichen Substanzen. Eine große Anzahl von verschiedenen N-Oxiden zeigt photoinduzierte Umlagerungsreaktionen. Die Umwandlung eines bestimmten N-Oxids (2-Benzoyl-3-phenyl-quinoxaline-1,4-Dioxid) in ein Imidazolone vollzieht sich mit einer Quantenausbeute von 10% und wurde mit verschiedenen spektroskopischen Techniken untersucht [1,2].

Mit Hilfe von transienter Absorptionsspektroskopie konnte ein Reaktionsmodell für unmittelbar nach der Photoanregung stattfindende Prozesse aufgestellt werden [2]. In dem maximalen Zeitfenster von 3.5 ns, welches bisher bei diesen Experimenten zur Verfügung stand, zeigte sich noch keine Produktbildung. Dieser Beitrag stellt nun zeitaufgelöste Messungen im Nanosekunden- und Mikrosekundenbereich vor, die es ermöglichen, die Photoumlagerung zum Produkt auf einer Zeitskala von 300 ns zu beobachten. Dank der neuen Ergebnisse kann der Reaktionsverlauf in einem Zeitbereich von 100 fs bis 1  $\mu$ s verfolgt werden. Das bestehende Modell [2] kann nun um die Produktbildung erweitert werden.

[1] N. A. Masoud and J. Olmsted III, J. Phys. Chem. 21 (1975) 2214-2220 [2] T. Cordes, N. Regner, F. Michalik, P. Gilch, TRVS XIII Proceedings (2007) 151-153

MO 6.4 Di 11:45 3F

**Molecular Ion Photodissociation at FLASH** — ●BRANDON JORDON-THADEN<sup>1</sup>, HENRIK B. PEDERSEN<sup>2</sup>, SIMON M. ALTEVOGT<sup>1</sup>, ODED HEBER<sup>3</sup>, LUTZ LAMMICH<sup>2</sup>, MICHAEL RAPPAPORT<sup>3</sup>, DIRK SCHWALM<sup>1</sup>, DANIEL ZAJFMAN<sup>3</sup>, JOACHIM ULLRICH<sup>1</sup>, ANDREAS WOLF<sup>1</sup>, MARKO FÖRSTEL<sup>4</sup>, TORALF LISCHKE<sup>4</sup>, UWE HERGENHAHN<sup>4</sup>, ROLF

TREUSCH<sup>5</sup>, NATALIA GUERASSIMOVA<sup>5</sup>, and MICHAEL MARTINS<sup>6</sup> — <sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Kernphysik, 69117 Heidelberg, Germany — <sup>2</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Aarhus, 8000, Denmark — <sup>3</sup>Department of Particle Physics, Weizman Institute of Science, Rehovot, 76100, Israel — <sup>4</sup>Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, 85748 Garching, Germany — <sup>5</sup>HASYLAB, DESY, 22607 Hamburg, Germany — <sup>6</sup>Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, 22671 Hamburg, Germany

Using the novel intense vacuum-ultraviolet (VUV) photon source at the Free-electron LASer facility in Hamburg (FLASH), excited state photodissociation of the benchmark system HeH<sup>+</sup> has recently been performed in a crossed beams setup (TIFF). A program on photofragmentation of water-based ions has been initiated beginning with H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and progressing towards weakly bound water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>N</sub>Li<sup>+</sup>. FLASH in combination with the fast beam momentum fragment imaging system and a photoelectron spectrometer would offer insights on e.g. Electron Transfer Mediated Decay (ETMD) processes. We will describe novel experimental developments at TIFF and review efforts to produce intense beams of weakly bound water cluster ions.

MO 6.5 Di 12:00 3F

**Coherently Controlled Release of Drugs in the Ophthalmology** — ●TIAGO BUCKUP, JENS MÖHRING, VOLKER SETTELS, JENS TRÄGER, HEE-CHEOL KIM, NORBERT HAMPP, and MARCUS MOTZKUS — Physikalische Chemie, Philipps Universität Marburg, D-35043 Marburg, Germany

The release of drugs using photochemical cleavable link molecules is an important method in the modern treatment of eyes diseases. The decisive step in this application is the controlled cleavage of the coumarin dimer link system using two-photon excitation. This way, the photochemical release can be exclusively controlled with laser irradiation when required and not triggered with day light. In this work, we investigate in open- and closed-loop control schemes the optimal pulse solution to achieve an efficient two-photon induced cleavage. The optimization of the dicoumarin cleavage reaction was performed using the shaped emission of a non-collinear optical parametric amplifier at 532nm in a novel accumulation absorption setup based on a capillary as probe holder. In this setup, a defined sample volume is irradiated for a short period with a tailored pulse and the reaction conversion efficiency is probed at 310nm, the absorption maximum of the coumarin monomer. Closed-loop optimizations targeting the maximization of the reaction yield and the minimization of a two-photon dependent signal shows that a Fourier-limited pulse (18fs) is not the best suitable pulse to steer the reaction. Principal component analysis and open-loop scans with defined parameterizations are used to investigate the optimal solutions.

MO 6.6 Di 12:15 3F

**Phasen-Kontrolle der molekularen Fragmentierung von Xylol mit einem Paar von fs-Laserpulsen** — ●HANS GEORG BREUNIG, GUNTER URBASCH und KARL-MICHAEL WEITZEL — Fachbereich Chemie, Universität Marburg, Marburg, Germany

Verschiedene Aspekte der Phasenkontrolle molekularer Fragmentierungsprozesse haben in den vergangenen Jahren große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. In diesem Beitrag beschreiben wir einen neuen Zugang zur Phasen-Kontrolle basierend auf einem interferometrischen Experiment mit einem Paar von fs-Laserpulsen. Hier entspricht der zeitliche Pulsabstand direkt einer Phasenverschiebung der oszillierenden elektrischen Felder der beiden Teilpulse. Als Beispiel untersuchen wir die dissoziative Ionisation von Xylol. Für den Bereich des zeitlichen Überlapps der beiden Teilpulse folgen alle beobachteten Ionensignale der Intensität des interferierenden Pulspaars, die wiederum mit der Trägerfrequenz des Laserpulses oszilliert (800 nm, 2.7 fs Periode). Für Verzögerungszeiten etwas grösser als die mittlere Pulsdauer beobachten wir eine Phasenverschiebung zwischen verschiedenen Fragment-Ionen, z.B. ausgeprägt zwischen den Fragment-Ionen C<sup>+</sup> und CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Diese Phasenverschiebung wird als klare Manifestierung einer optischen phasenabhängigen elektronischen Anregung, die unmittelbar auf eine Kerndynamik (molekulare Fragmentierung) abgebildet wird, interpretiert. Dies bedeutet, dass wir über eine Kontrolle der Elektronen die chemischen Prozesse kontrollieren. Es ergeben sich interessante Schlussfolgerungen für die Relevanz der Born-Oppenheimer-Näherung.

MO 6.7 Di 12:30 3F

**Inducing chemical reactions in doped quantum solids with vibrons** — ●DAVID ANDERSON<sup>1</sup>, FALK KÖNIGSMANN<sup>2</sup>, NINA OWSCHIMIKOW<sup>2</sup>, and NIKOLAUS SCHWENTNER<sup>2</sup> — <sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Wyoming, Laramie, WY 82071, USA — <sup>2</sup>Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik, Arnimallee 14, D-14195 Berlin

Solid parahydrogen quantum crystals doped with reactive species are potentially well suited for quantum control experiments. At liquid helium temperatures the entire solute-solvent condensed phase system resides in a nearly pure ground vibronic state and the internal vibrational coordinate of H<sub>2</sub> can be exploited to selectively deliver energy to the reagents to trigger reaction. In situ 355 nm photodissociation of Cl<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub> precursor molecules is an effective way to produce Cl and Br atom doped solid parahydrogen. Infrared-active vibrons (intramolecular H<sub>2</sub> stretching modes) of Cl-atom doped solid parahydrogen have been shown [1] to trigger the reaction Cl+H<sub>2</sub> → HCl+H. Systematic studies in solid H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub> show widely varying reaction rates, a signature that the vibron induced mechanism involves H-atom tunneling. Currently we are investigating if ultrafast pulses can be utilized to excite coherent phonon motions [2] within solid parahydrogen with the aim of developing coherent control schemes for halogen molecules and atoms trapped in solid parahydrogen. [1] P. L. Raston and D. T. Anderson, Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 3124 (2006). [2] M. Gühr, M. Bargheer, M. Fushitani, T. Kiljunen, and N. Schwentner, Phys. Chem.

Chem. Phys. 9, 779 (2007).

MO 6.8 Di 12:45 3F

**Beobachtung und Kontrolle laserinduzierter Reaktionen an Einkristalloberflächen** — ●PATRICK NUERNBERGER<sup>1</sup>, DANIEL WOLPERT<sup>1</sup>, HORST WEISS<sup>2</sup> und GUSTAV GERBER<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg — <sup>2</sup>BASF AG, Polymer Research Division, 67056 Ludwigshafen

Wir präsentieren Experimente zur induzierten Bindungsknüpfung und Molekülbildung mit Femtosekunden-Laserimpulsen. Dies wird exemplarisch für die Reaktion von Wasserstoff (H<sub>2</sub>) mit Kohlenmonoxid (CO) auf einer Pd(100)-Oberfläche demonstriert. Experimente mit anderen Substanzen werden ebenfalls diskutiert.

Im entwickelten experimentellen Konzept wird ein Gasgemisch, bestehend aus kleinen Eduktmolekülen, auf eine Einkristalloberfläche unter Hochvakuum geströmt und mit intensiven Femtosekunden-Laserimpulsen bestrahlt. Die erzeugten Ionen werden mit einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert, wobei sich Ionen von Produktmolekülen nachweisen lassen, die in der Wechselwirkung der Gase mit der Oberfläche und dem Laser entstehen.

Durch Anwendung eines rückkopplungsgesteuerten evolutionären Algorithmus werden zudem speziell an die Reaktion angepasste Laserimpulse ermittelt. Diese ermöglichen es, die Verhältnisse der Produktionen selektiv zu verändern und somit die Bildung bestimmter Moleküle zu optimieren.