

## MO 8: Femtosekundenspektroskopie 2

Zeit: Dienstag 14:00–16:00

Raum: VMP 6 HS-F

MO 8.1 Di 14:00 VMP 6 HS-F

**Kontrolle der ultraschnellen Dissoziationsdynamik von  $C_3H_6BrCl$**  — ●ANDREAS WIRSING, JÜRGEN PLENGE, INES WAGNER-DREBENSTEDT und ECKART RÜHL — Physikalische und Theoretische Chemie, Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin

Es werden Kontrollexperimente vorgestellt, in denen die Ionisations- und Fragmentationsdynamik von  $C_3H_6BrCl$  nach Anregung mit geformten ultrakurzen Laserpulsen ( $\lambda = 804$  nm) untersucht wurde. Optimale Pulsformen wurden mit Hilfe von genetischen Algorithmen in Verbindung mit der Photoionisations-Massenspektrometrie ermittelt. Bei der Maximierung des Produktverhältnisses verschiedenen Fragment-Ionen (z.B.  $CH_2Br^+$  oder  $CH_2Cl^+$ ) gegenüber dem Mutterion  $C_3H_6BrCl^+$  wurden charakteristische Pulszüge gefunden. Die optimalen Pulszüge bestehen typischerweise aus einem intensiven Hauptpuls, dem ein schwacher Nebenpuls mit einer Zeitverzögerung von ca. 500 fs folgt. Die Interpretation der Kontrollexperimente gelingt mit Hilfe von Ergebnissen aus Einfarben Anregungs-Nachweis Experimenten ( $\lambda = 804$  nm). Dabei zeigen die Ionenausbeutekurven von  $C_3H_6BrCl^+$  und seiner Fragment-Ionen dynamische Resonanzen bei einer Zeitverzögerung von ca. 500 fs. Hier werden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Kontrollexperimenten eine Abnahme der Signalintensität von  $C_3H_6BrCl^+$  und eine Zunahme der Fragment-Ionen Intensität beobachtet. Die Ergebnisse werden mit Hilfe der Wellenpaketdynamik auf ionischen Potentialflächen und ionischen Resonanzen diskutiert.

MO 8.2 Di 14:15 VMP 6 HS-F

**Probing intramolecular vibrational energy redistribution by time delayed femtosecond IR- and UV-absorption** — ●ALEXANDER KUSHNARENKO, VITALY KRYLOV, EDUARD MILOGLYADOV, MARTIN QUACK, and GEORG SEYFANG — Physical Chemistry Lab., ETH Zürich, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich

Intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) is essential for our understanding of molecular dynamics [1]. The time evolution of the vibrational wavefunction can be obtained from high-resolution IR-spectra or the IVR process can be studied directly in femtosecond pump-probe experiments [1-3]. We have set up a pump-probe scheme where for an increased sensitivity in the gas phase the two laser beams are confined in a hollow waveguide. In accordance with the prediction from IR-spectroscopy [2] our experiments show for propargyl-halides that the measured IVR times are larger by a factor 20 to 40 after excitation of the first overtone of the acetylenic CH-stretching vibration than the shortest time process detected after the excitation of the first overtone of the methylenic CH-stretching vibration. Investigations of IVR in the methyl iodide and its deuterated isotopomers show a complex dynamics, strongly dependent on excitation frequency, that results from different coupling schemes for the excited CH-overtones.

[1] M. Quack, Chapt. 27 in 'Femtosecond Chemistry', J. Manz and L. Woeste, eds, Verlag Chemie (Weinheim, 1995) 781. [2] K. v. Puttkamer, H. R. Dübal, M. Quack, Chem. Phys. Lett. **95**, 358 (1983). [3] V. Krylov, A. Kushnarenko, E. Miloglyadov, M. Quack, G. Seyfang, Proc. SPIE **6460**, 64601D (2007).

MO 8.3 Di 14:30 VMP 6 HS-F

**Time-resolved mid-infrared spectroscopy on Diazo Meldrum's Acid (DMA)** — ●PHILIPP RUDOLF, JOCHEN AULBACH, JOHANNES BUBACK, and TOBIAS BRIXNER — Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Time-resolved mid-infrared spectroscopy is a highly suitable tool to study a photoreaction in the liquid phase and therefore to gain access to molecular dynamics and reaction pathways. Here we investigate the photoinduced intramolecular Wolff rearrangement reaction [1] of 5-Diazo Meldrum's Acid (DMA) dissolved in methanol that ends up in a carboxylate ester. Besides an isomerization to Diazirino Meldrum's Acid and a reduction to Meldrum's Acid this is one of three possible reaction channels for the system which result from a photoexcitation via ultraviolet pump pulses [2].

In order to reliably identify the reaction products, density functional theory calculations on the normal modes and FTIR spectroscopy of the photoproducts in the chemical equilibrium accompany the analysis of the obtained transient spectra.

[1] W. Kirmse, Euro. J. Org. Chem. 2193-2256 (2002).

[2] A. Bogdanova and V. Popik, J. Am. Chem. Soc. **125**, 14153-14162 (2003).

MO 8.4 Di 14:45 VMP 6 HS-F

**Observation of carbonic acid in aqueous solution upon ultrafast protonation of bicarbonate** — ●KATRIN ADAMCZYK<sup>1</sup>, MIRABELLE PRÉMONT-SCHWARZ<sup>1</sup>, DINA PINES<sup>2</sup>, EHUD PINES<sup>2</sup>, and ERIK T. J. NIBBERING<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Max Born Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max Born Strasse 2A, D-12489 Berlin, Germany — <sup>2</sup>Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, P.O.B. 653, Beer-Sheva 84125, Israel

It is generally assumed that carbonic acid,  $H_2CO_3$ , is not stable, but instead decomposes into  $CO_2$  and  $H_2O$ . However, the Schwarz and Mayer groups have recently shown that  $H_2CO_3$  can be detected as isolated molecules in the gas phase, or in ice matrices. In contrast,  $H_2CO_3$  in aqueous solution has not been reported on, because water is understood to catalyse its decomposition. On the other hand,  $H_2CO_3$  is often postulated as intermediate between  $CO_2$  and  $HCO_3^*$ , by way of an acid-base equilibrium, and its characterization would be of substantial support in understanding fundamental acid-base chemistry of carbonates in aqueous solution as well as in biophysical situations. Here we present for the first time femtosecond infrared spectroscopic results showing unequivocal support for the existence of carbonic acid in aqueous conditions, formed after ultrafast protonation of  $HCO_3^*$  using a photoacid as a means of optically-triggered titration. By analysing the time-dependent signal magnitude of vibrational marker modes using the Szabo-Collins-Kimball approach to describe bimolecular reaction dynamics subject to the Debye-von Smoluchowski diffusional equation, an on-contact proton transfer reaction rate is derived.

MO 8.5 Di 15:00 VMP 6 HS-F

**Ultrafast protonation of cyanate anion in aqueous solution** — ●KATRIN ADAMCZYK<sup>1</sup>, JENS DREYER<sup>1</sup>, DINA PINES<sup>2</sup>, EHUD PINES<sup>2</sup>, and ERIK T. J. NIBBERING<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Max Born Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max Born Strasse 2A, D-12489 Berlin, Germany — <sup>2</sup>Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, P.O.B. 653, Beer-Sheva 84125, Israel

Protonation of cyanate anion,  $OCN^*$ , can in principle occur on both the O- and N-site, leading to cyanic acid,  $HOCN$ , and isocyanic acid,  $HNCO$ , respectively. Resolving this ambiguity in reaction pathways as well as determining the protonation time scale will be of great use in understanding the hydrolysis mechanism of  $OCN^*$ , producing  $CO_2$  and  $NH_3$ , and the Wöhler synthesis, where urea is formed using  $NH_4^+$  and  $OCN^*$ , as well as understanding chemistry in interstellar space. We use femtosecond infrared spectroscopy to study the aqueous protonation dynamics of  $OCN^*$  using a photoacid, 2-naphthol-6,8-disulfonate excited by a 50 fs UV pulse. Following the transient response of vibrational marker modes of cyanic acid and  $HNCO$  reveals how much of both reaction products are formed at early delay times, and whether the on-contact reactive complex between 2N-6,8S and  $OCN^*$  has a well-defined structure. Using the Szabo-Collins-Kimball approach to describe bimolecular reaction dynamics subject to the Debye-von Smoluchowski diffusional motions, an on-contact proton transfer reaction rate is derived that follows the correlation between free energy and reaction rates found for a large class of aqueous proton transfer of photoacid dissociation and photoacid-base neutralization reactions.

MO 8.6 Di 15:15 VMP 6 HS-F

**Ultrakurzzeitspektroskopie des ersten elektronisch angeregten Zustands von einwandigen (9,7)-Kohlenstoffnanoröhren** — ●MELANIE KLINGER<sup>1</sup>, ANDREAS-NEIL UNTERREINER<sup>1</sup>, JI-PING YANG<sup>1,3</sup>, FRANK HENNRICH<sup>2</sup> und MANFRED M. KAPPES<sup>1,2</sup> — <sup>1</sup>Institut für Physikalische Chemie, 76128 Karlsruhe — <sup>2</sup>Institut für Nanotechnologie, 76021 Karlsruhe — <sup>3</sup>Department of Applied Physics, Hefei, Anhui 230009, China

Verbesserte Trennverfahren erlauben mittlerweile die Herstellung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren mit überwiegend einer einzigen halbleitenden (n, m)-Spezies. Dadurch können zeitaufgelöste Zwei-Farben-Anregungs/Abfrage-Experimente an ausgewählten Nanoröhren durchgeführt werden. Die hier vorgestellten Ensemble-Messungen von PLV-(9,7)-Nanoröhren beinhalten entweder eine Anregung in den ersten

elektronisch angeregten Zustand (E1, 1344 nm) oder in die Raman-aktive G-Bande des ersten elektronisch angeregten Zustands (E1, 1109 nm) sowie eine pump-induzierte Antwort im NIR-Bereich. So findet man beispielsweise knapp unterhalb des E1-Zustands unmittelbar nach der Anregung eine Absorption, die auf die Existenz dunkler Excitonen-Zustände hinweist. Interessanterweise sind die Anstiegszeiten unabhängig von den beiden Anregungswellenlängen, was mit einer schnellen Schwingungsrelaxation im E1-Zustand erklärbar ist ( $< 50$  fs). Zusätzlich erfolgt zu kurzen Zeiten eine [1+1]-Absorption in den zweiten elektronisch angeregten Zustand (E2). Eine quantitative Beschreibung aller Transienten zu größeren Verzögerungszeiten (ps-Bereich) ist nur unter Beteiligung dunkler Zustände möglich.

MO 8.7 Di 15:30 VMP 6 HS-F

**Nichtlineare Spektroskopie von Wasserdampf: ein neuer experimenteller Ansatz** — ●CHRISTIAN NEIDEL, KAMILA SHAYNUROVA, NICKOLAI ZHAVORONKOV, CLAUD PETER SCHULZ und INGOLF V. HERTEL — Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin, Germany  
Hohlkapillaren eignen sich aufgrund ihrer Länge und des wohl definierten Wechselwirkungsvolumens hervorragend zur Untersuchung nichtlinearer optischer Eigenschaften von Atomen und Molekülen. Experimente hierzu für kleine und bei Raumtemperatur gasförmige Moleküle sind in der Literatur beschrieben (siehe z.B. [1]). In diesem Beitrag wird ein Aufbau vorgestellt, der derartige Untersuchungen auch für bei Raumtemperatur flüssige Substanzen ermöglicht. Die Apparatur nutzt das Prinzip der "Heatpipe", das bisher nur aus spektroskopischen Studien von Alkalidämpfen bekannt ist [2]. Durch Nutzung dieses Prinzips ist es gelungen eine Hohlkapillare gleichmäßig mit Wasserdampf bei einem wohl definierten Druck zu füllen. Zur Bestimmung der nichtlinearen optischen Eigenschaften wurde ein intensiver Femtosekunden Laserimpuls durch die Kapillare geschickt und die hierbei auftretende Änderung des Spektrums bestimmt. Erste Messungen zur Charakteri-

sierung des Aufbaus und Anwendbarkeit der Methode werden vorgestellt.

[1] R.A. Bartels et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 013903 (2002)

[2] C.R. Vidal and J. Cooper, J. Appl. Phys. **40**, 3370 (1969)

MO 8.8 Di 15:45 VMP 6 HS-F

**A new spectroscopic property of single H<sub>2</sub> molecules - Anomalous quasi-elastic electron scattering and neutron Compton scattering** — ●C. ARIS C.-DREISMANN — Institute of Chemistry, Technical University of Berlin, D-10623 Berlin

As a consequence of the well known debate of Herzberg with Kolos and Wolniewicz (1961-1970), nowadays it is often assumed that *all* spectroscopic properties of isolated H<sub>2</sub> molecules are theoretically understood and can be calculated with arbitrary precision. This is however not the case, as quasi-elastic electron scattering results from gaseous H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, a 50:50 mixture of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> and HD at large momentum transfers ( $q = 19.7$  a.u.) demonstrate [1]. The spectral positions of the H and D recoil peaks follow Rutherford scattering theory from single atoms (nuclei). Surprisingly, in the spectrum of the 50:50 H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> mixture, the integrated intensity of the H peak is about 30% lower (as compared to that of D) than theoretically expected by Rutherford scattering, despite equal screening of nuclear charges by the electrons in all molecules. In contrast, HD does not show this anomaly. Comparison is made with neutron Compton scattering (NCS) results, which revealed the same anomaly in H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> and HD (about 30% in both systems). This new effect is proposed to be due to attosecond scattering dynamics from entangled particles, in which the standard Born-Oppenheimer scheme is not valid, and can be understood in the physical frame underlying the Quantum Zeno Effect.

[1] G. Cooper, A. P. Hitchcock, C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, PRL **100**, 043204 (2008)