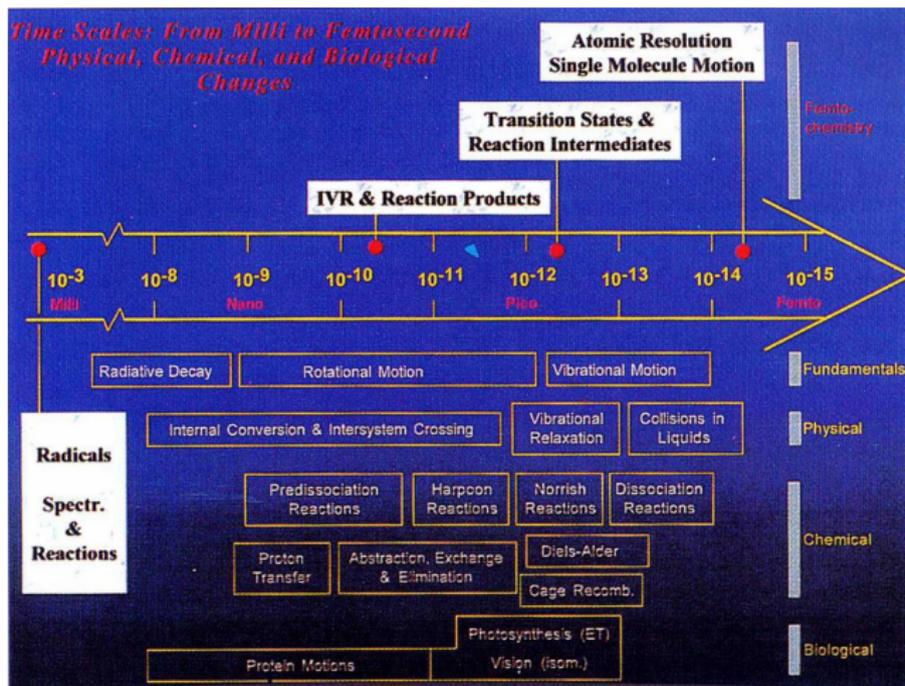


Zeitskalen

- Der Zeitbereich der Femtochemie ist definiert durch die charakteristischen Schwingungsperioden molekularer Systeme



Kohärente Überlagerung stationärer Zustände

- Mathematisch kann die Zeit- und Ortsabhängigkeit einer Wellenfunktion $\psi(r, t)$ eines stationären Schwingungszustandes separiert werden

$$\psi(r, t) = \psi(r) \exp(-iEt/\hbar) \quad (1)$$

- Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne gilt:

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi(r)^* \exp(iEt/\hbar) \psi(r) \exp(-iEt/\hbar) = |\psi(r)|^2 \quad (2)$$

- Es gibt keine Zeitabhängigkeit !
- Kernbewegung wird nur beobachtet wenn das Molekül in einer kohärenten Überlagerung (Superposition) von stationären Zuständen unterschiedlicher Energie E_i prepariert wird

$$\psi(r, t) = \sum_i c_i \psi_i(r) \exp(-iE_i t/\hbar) \quad (3)$$

- Die Koeffizienten c_i geben die relativen Beiträge der verschiedenen stationären Zustände an

Kohärente Überlagerung stationärer Zustände

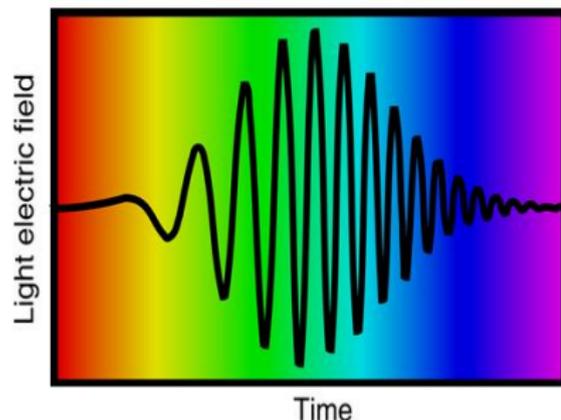
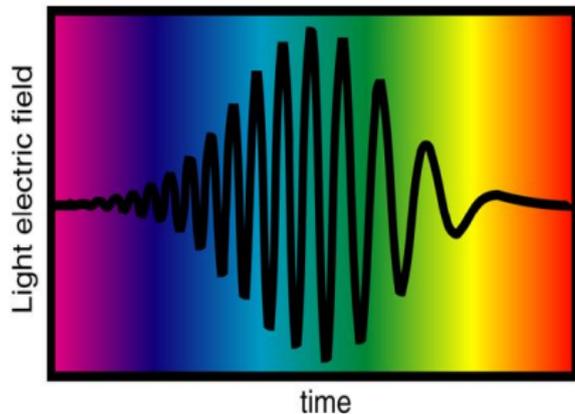
- Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne ergibt sich in diesem Fall

$$|\psi(r, t)|^2 = \left[\sum_i c_i^* \psi_i^*(r) \exp(iE_i t / \hbar) \right] \left[\sum_j c_j \psi_j(r) \exp(-iE_j t / \hbar) \right] \quad (4)$$

- Die Kreuzterme ($i \neq j$) sind nicht zeitunabhängig.
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit oszilliert mit der Frequenz $(E_i - E_j) / \hbar$
- Das Molekül ist in Bewegung !

Kohärente Überlagerung stationärer Zustände

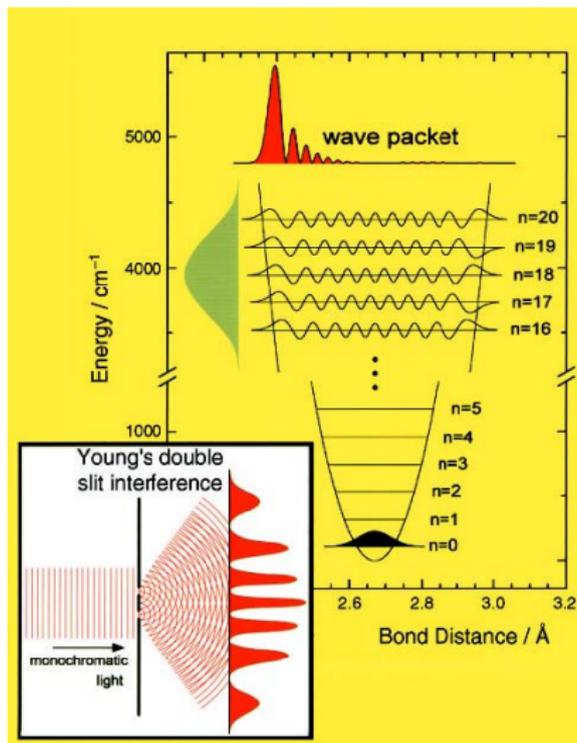
- Ein Femtosekundenpuls ist kohärent und spektral breitbandig



- Femtosekundenpulse können einen unterschiedlichen Frequenzverlauf aufweisen beispielsweise positiv (up-chirp), negativ (down-chirp) oder Fourier-limitiert ("so kurz wie möglich")

Erzeugung von Wellenpaketen

- Kohärente Kopplung stationärer Zustände



Elektronische Übergänge und Franck-Condon-Prinzip

- Wir haben gelernt, dass für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei elektronischen Zuständen (k, i) gilt

$$W_{ki} \propto |E_0 \cdot D_{ki}|^2 \quad (5)$$

mit

$$D_{ki} = \int \psi_i^* \mu \psi_k d\tau_{el} d\tau_K \quad (6)$$

- Schreibt man die Kernwellenfunktion als Produkt von Schwingungswellenfunktion ψ_ν (hermitische Polynome) und Rotationswellenfunktion Y_J^M (Kugelflächenfunktionen) ergibt sich:

$$W_{ki} \propto |D_{ki}^{el}|^2 \cdot \left| \int \psi_{\nu''} \psi_{\nu'} dR \right|^2 \cdot \left| \sum_{M'', M'} Y_{J''}^{M''} Y_{J'}^{M'} \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2 \quad (7)$$

Elektronische Übergänge und Franck-Condon-Prinzip

- Die Übergangswahrscheinlichkeit setzt sich aus drei Faktoren zusammen:
- dem über die Schwingungswellenfunktionen gemittelten Absolutquadrat des elektronischen Dipolmomentes $|D_{ki}^{el}|^2$
- dem Franck-Condon-Faktor

$$q_{v'',v'} = \left| \int \psi_{v''} \psi_{v'} dR \right|^2 \quad (8)$$

- dem Hönl-London-Faktor

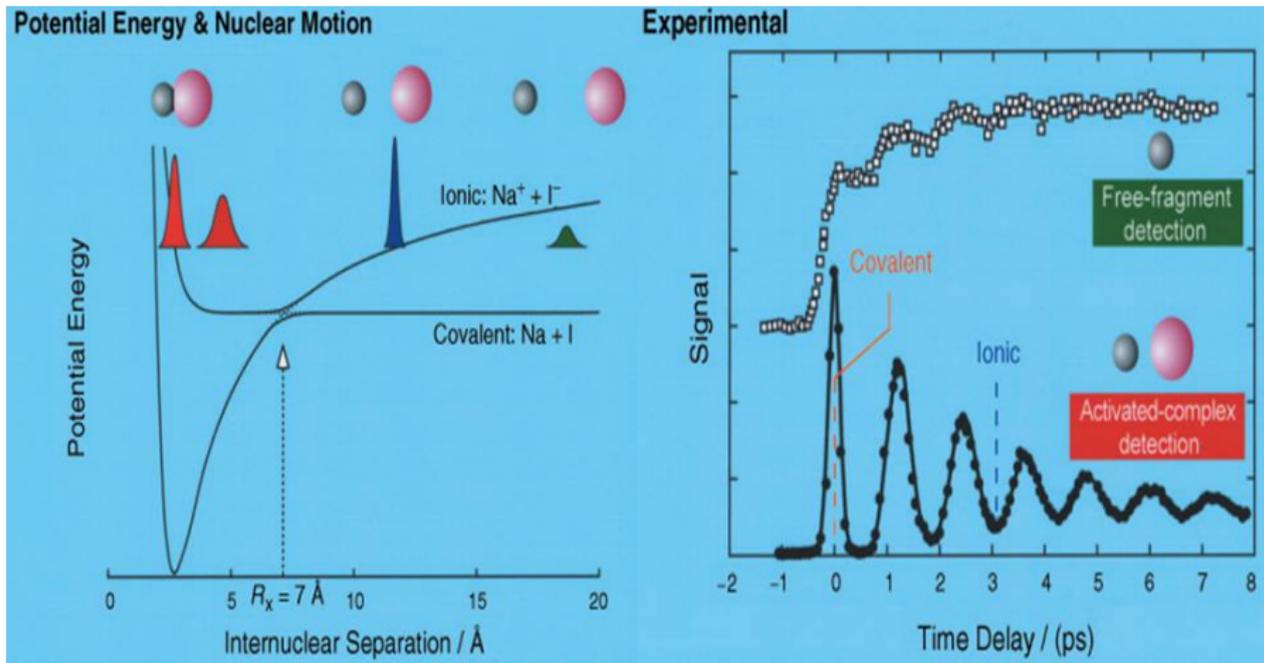
$$S_{J'',J'} = \left| \sum_{M'',M'} Y_{J''}^{M''} Y_{J'}^{M'} \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2 \quad (9)$$

Elektronische Übergänge und Franck-Condon-Prinzip

- Der Elektronensprung bei einem optischen Übergang ist so schnell, dass sich sowohl Position als auch Geschwindigkeit der Kerne dabei kaum ändern
- Daraus folgt, dass die kinetische Energie der Kerne beim Übergang konstant bleibt
- Der elektronische Übergang geschieht im Potentialdiagramm senkrecht (Franck-Condon-Prinzip) und zwischen Orten maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit

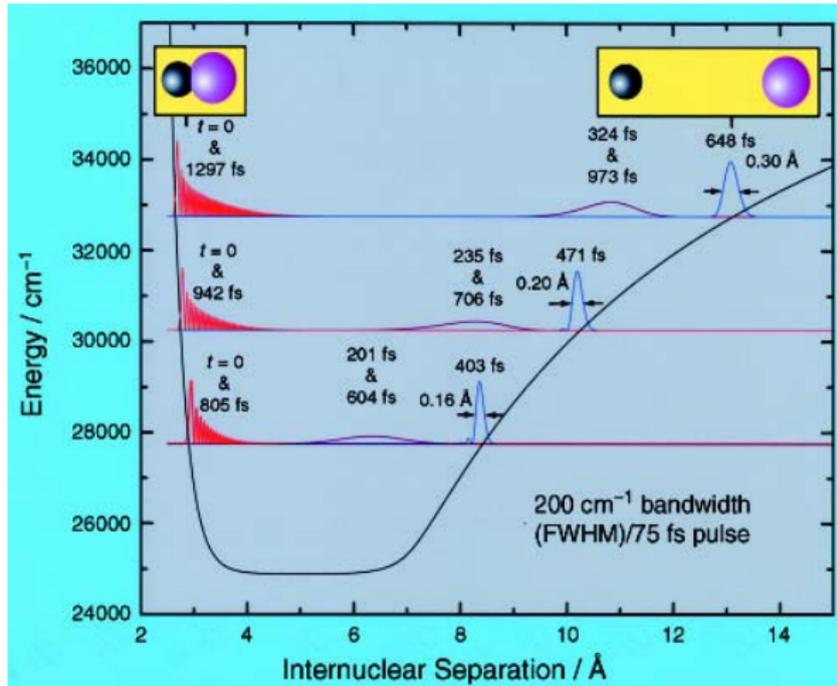
Wellenpaketdynamik in NaI

- Bindungsbruch und Formation (A. Zewail)



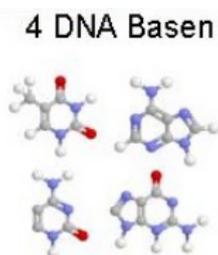
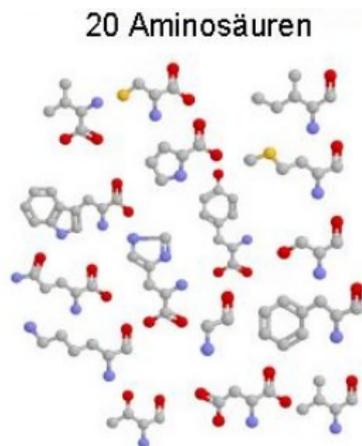
Wellenpaketdynamik in NaI

- Oszillation des Wellenpaketes zwischen kovalentem und ionischem Charakter des quasi-gebundenen Zustandes

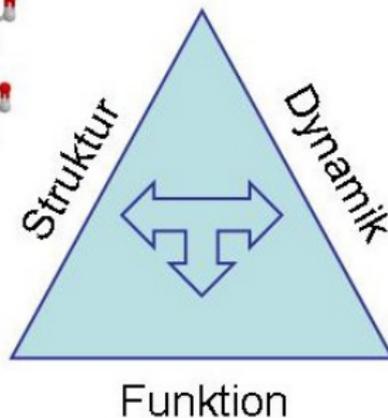
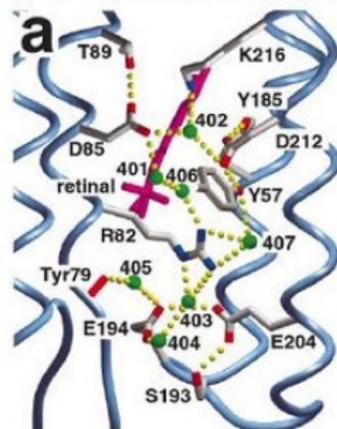


Zusammenhang: Struktur, Funktion und Dynamik

- Warum ist die Natur aus wenigen Grundbausteinen aufgebaut ?



Komplexe Proteine
(z.B. Bacteriorhodopsin)

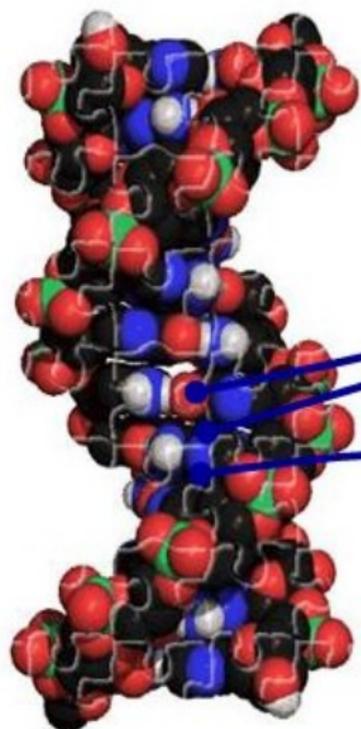


Zusammenhang: Struktur, Funktion und Dynamik

- Ozon absorbiert effizient UV-Strahlung
- Die Ozonschicht entstand erst nachdem Photosynthese eine Sauerstoffatmosphäre generiert hat
- Die ersten Lebewesen mussten ohne Ozonschicht überleben
- Wie funktionierte der Sonnenschutz ?

Beispiel: Photochemie der DNA (T. Schultz, MBI)

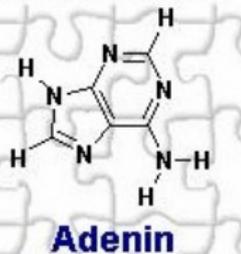
DNA Doppelhelix



Basenpaare



Isolierte Basen

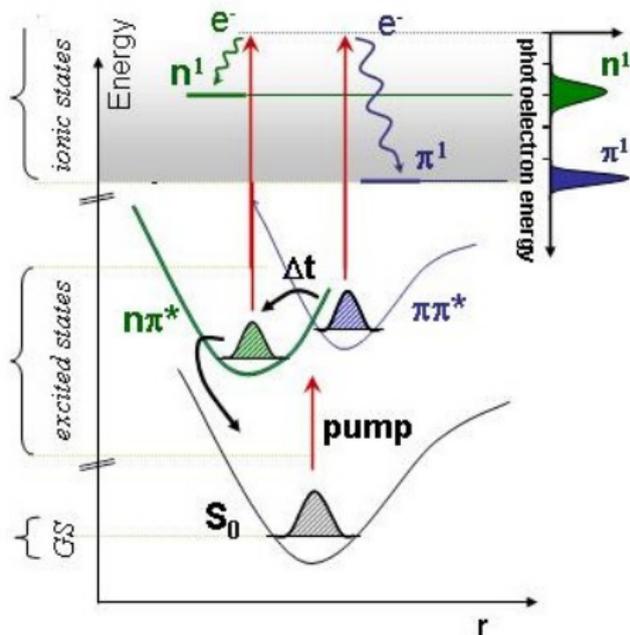
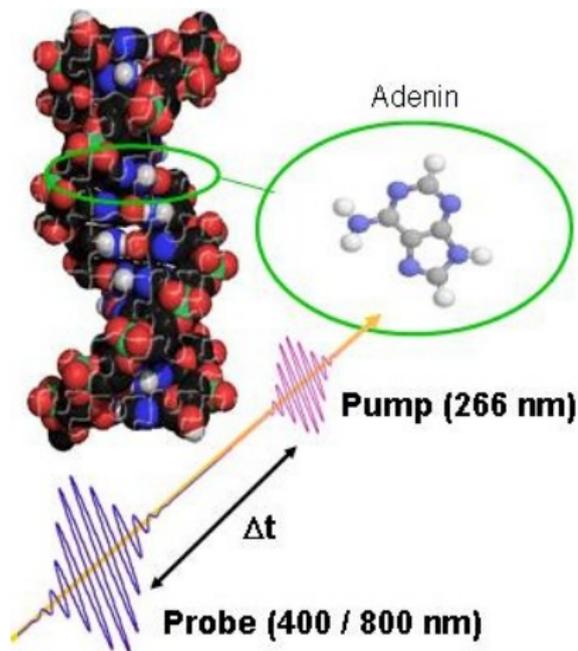


Solvatisierte Basen



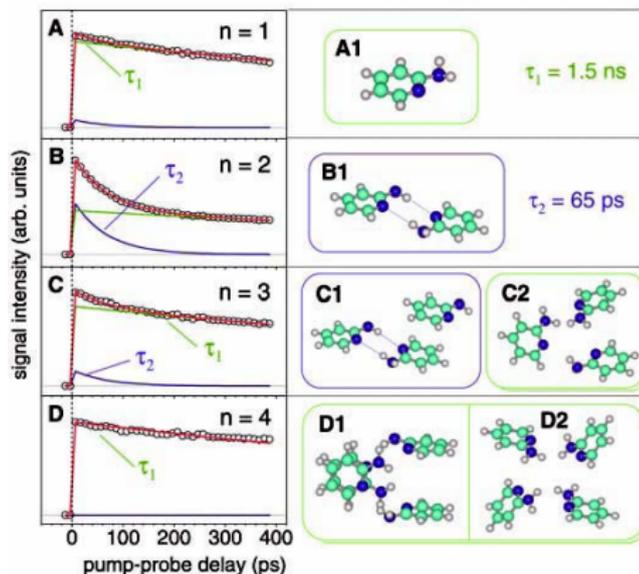
Beispiel: Photochemie der DNA (T. Schultz, MBI)

- fs-Spektroskopie am Adenin Monomer



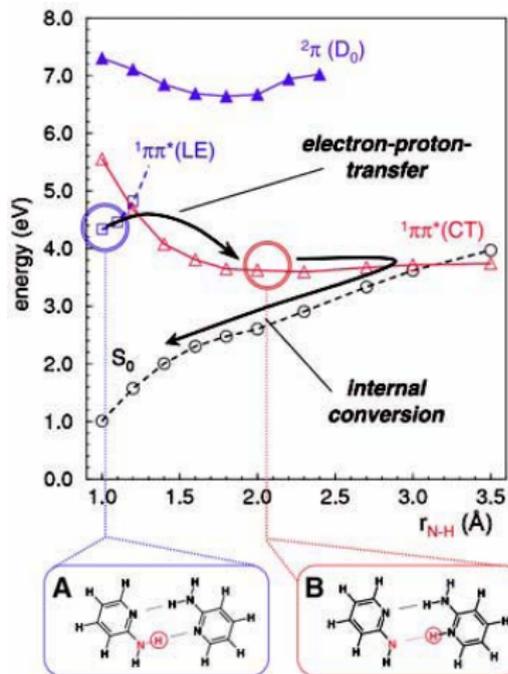
Beispiel: Photochemie der DNA (T. Schultz, MBI)

- fs-Spektroskopie am Modellsystem Aminopyridin



- Nur das Dimer zeigt schnelle strahlungslose Relaxation
Science 306, 1765 (2004)

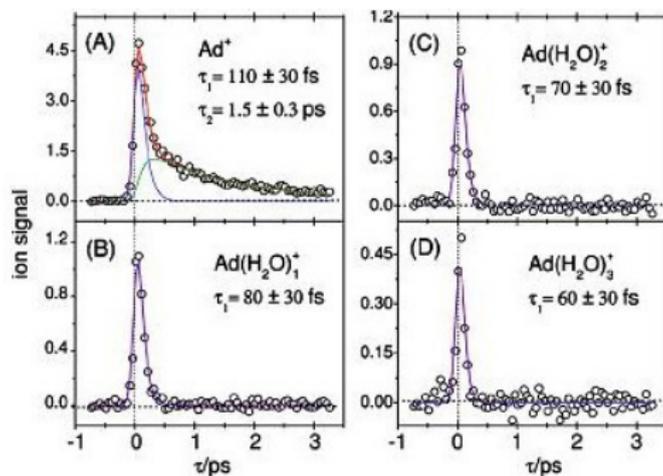
Beispiel: Photochemie der DNA (T. Schultz, MBI)



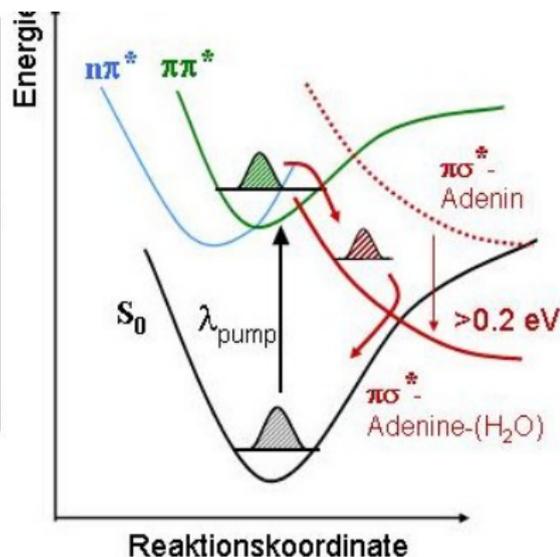
- Relaxation vom angeregten Zustand über konische Durchschneidung in den Grundzustand mittels Protontransfer

Beispiel: Photochemie der DNA (T. Schultz, MBI)

- Microsolvatation modifiziert Relaxationsdynamik
- Jedes Molekül zählt !



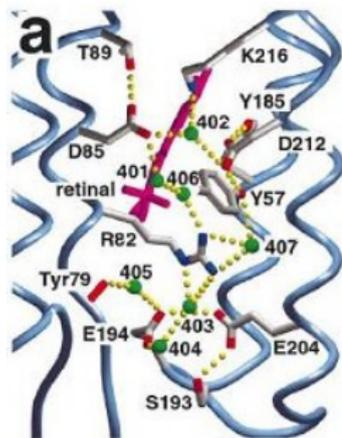
J. Chem. Phys. 122, 224320 (2005)



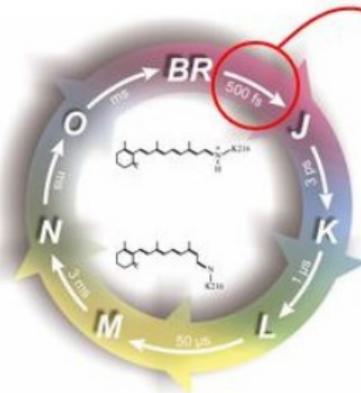
- Polarisationswechselwirkung stabilisiert Ladungstransferzustand

Zukunft: Wasserkoordination in Proteinen

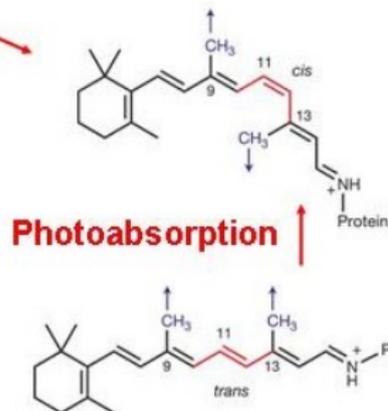
- Dynamik der trans-cis Isomerisierung hängt ab vom Lösungsmittel
- Nur wenige Wassermoleküle sind am Retinal koordiniert
- Was ist ihr Effekt ?



H. Luedke et al., J. Mol. Biol. 291, 899 (1999)



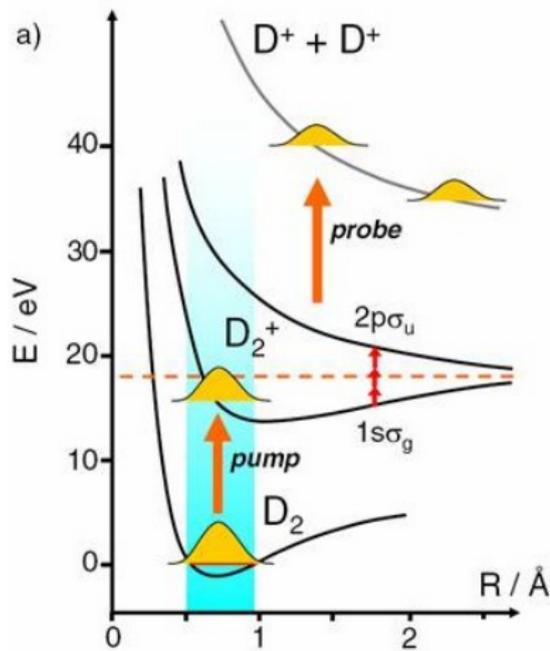
Courtesy: J. Heberle, Bielefeld University



Z. Liu et al., Nature Nanotech. 2, 422 (2007)

Wellenpaketdynamik in D_2

- Lokalisation der Kerndynamik in Zeit und Raum



Phys. Rev. Lett. 97, 193001 (2006)

