



DOI: 10.1002/ange.200501397

Ultraschnelle Solvatation von *N*-Methyl-6-chinolon: eine Sonde für das lokale IR-Spektrum***J. Luis Pérez Lustres, Sergey A. Kovalenko, Manuel Mosquera, Tamara Senyushkina, Wolfgang Flasche und Nikolaus P. Ernsting**

Solvatation hat eine bedeutende Funktion in der Chemie. Sie beeinflusst das Energieprofil chemischer Reaktionen, wenn Reaktanten, Übergangszustand und Produkte vom Lösungsmittel unterschiedlich stabilisiert werden, und sie verursacht Reibungskräfte für die Dynamik. Im Folgenden betrachten

[*] Dr. J. L. Pérez Lustres, Dr. S. A. Kovalenko, Dr. T. Senyushkina, W. Flasche, Prof. N. P. Ernsting
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-5553
E-mail: nernst@chemie.hu-berlin.de
Prof. M. Mosquera
Department of Physical Chemistry
University of Santiago de Compostela
15782 Santiago de Compostela (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Xunta de Galicia. Wir danken John E. Bertie (University of Alberta, Edmonton, Kanada), der uns optische Konstanten der untersuchten Flüssigkeiten zur Verfügung stellte.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wir Ladungstransfer-Reaktionen in polarer Umgebung. Meistens ist die Polarisierung der Umgebung im Gleichgewicht mit der Ladungsverteilung der Reaktanten entlang dem Reaktionspfad. Ultraschnelle Reaktionen können sogar „das Lösungsmittel hinter sich lassen“: Die Umgebungspolarisation kann dann das Gleichgewicht nicht aufrecht erhalten, und die Energiebarriere wird oberhalb des Sattelpunkts überquert.^[1] Das Zeitverhalten der Polarisationsanpassung, die „polare Solvatationsdynamik“,^[2–10] ist insgesamt ein Schlüssel zum Verständnis vieler Reaktionen in der kondensierten Phase. In Flüssigkeiten bei Raumtemperatur folgen Solvensmoleküle der Ladungsänderung auf einer Zeitskala von 10–100 Femtosekunden (fs). Die kollektive Antwort kommt langsamer, und die Restrukturierung der Solvens-Schalen kann Pikosekunden und länger dauern.

Messungen der polaren Solvatationsdynamik zielen darauf ab, den Prozess selbst zu beobachten, unabhängig von einer Reaktion, und dafür benötigt man geeignete molekulare Sonden. Dies sind in der Regel solvatochrome Farbstoffmoleküle, deren Farbe von der Umgebung abhängt, weil Grund- und elektronisch angeregter Zustand unterschiedlich mit dieser wechselwirken. Wir zeigen für die neue Sonde *N*-Methyl-6-chinolon (**MQ**), dass ihre Solvatation in Wasser und Methanol quantitativ, in Amplitude und Zeitverhalten, durch die dielektrische Dispersion $\epsilon(\nu)$ des Lösungsmittels bestimmt ist. Eine Erklärung dafür liefert die Kontinuumstheorie;^[11–16] auf die erstaunliche Fähigkeit dieses einfachen Modells zur Beschreibung der Dynamik wurde bereits hingewiesen.^[8,11,13] Hier wird sie bestätigt durch die Beobachtung, dass die mittlere Emissionsfrequenz durch Schwingungen des Lösungsmittels moduliert wird.



Die Übereinstimmung der beobachteten zeitaufgelösten Solvatation mit Vorhersagen der Kontinuumstheorie ist bemerkenswert. Der Solvatationsprozess ist naturgemäß mikroskopisch, wie Simulationen der Moleküldynamik gezeigt haben. Das Solvat stört die Flüssigkeitsstruktur, und die Dynamik der benachbarten Solvensmoleküle sollte deshalb anders sein als in der reinen Flüssigkeit. Es ist nicht einfach, die Solvatationsantwort eines Chromophors mit einer Eigenschaft der ungestörten Flüssigkeit, wie $\epsilon(\nu)$, in Beziehung zu setzen. Diese Frage wurde mithilfe von statistischen Theorien angegangen.^[17,18] Abweichungen vom Kontinuumverhalten werden als „Molekularität der Solvatation“ („molecularity of solvation“) bezeichnet.^[14] Der neue Farbstoff zeigt aber keine Abweichung und bietet somit die Chance, die Dynamik von Wasser in eingegrenzter oder biologischer Umgebung auf molekularer Längenskala zu messen. Dafür eignet sich **MQ** vergleichsweise gut, denn es ist nicht geladen und polarisiert die Umgebung daher nicht mehr als für die Messung erforderlich. Die Polarität der Umgebung koppelt mit dem Chromophor hauptsächlich, indem dessen Dipolmoment geändert wird, weshalb die Experimente einfach ausgewertet werden können. Vor allem ist das Farbstoffmolekül relativ Starr und zeigt keine Schwingungsaktivität im für Wasser interessanten Frequenzbereich. Schließlich ist es klein genug, um Nucleobasen in DNA oder Tryptophan in Proteinen zu ersetzen. Falls die Kontinuumsbeschreibung dort gilt, sollten

Messungen der Solvation mit fs-Zeitauflösung das lokale IR-Spektrum liefern.

Hier wurden Wasser und Methanol zur Eichung verwendet. Wasser kann polare Reaktanten innerhalb 100 fs stabilisieren und ist damit das „schnellste“ Lösungsmittel. Das Interesse an Wasser reicht von den Eigenschaften der reinen Flüssigkeit bis zu seinem Verhalten in komplexen Umgebungen,^[19–21] und besonders in Biopolymeren, wo „biologisches Wasser“^{[[21]]} wahrscheinlich an primären Reaktionsschritten beteiligt ist. Methanol ist interessant wegen seiner amphiphilen Eigenschaften. Für beide Flüssigkeiten ist $\epsilon(\nu)$ gut bekannt, sodass die Anwendbarkeit der Kontinuumstheorie auf die Solvationsdynamik von **MQ** eindeutig bewertet werden kann.

Das Prinzip von Femtosekunden-Experimenten zur Solvation wird in Abbildung 1 erklärt. Ein kurzer Laserpuls regt das Farbstoffmolekül in den S_1 -Zustand an. Die nachfolgende Relaxation im angeregten Zustand verringert den Abstand der freien Energie, $\Delta E(t) = E_1(t) - E_0(t)$, der die zentrale Größe für optische Spektroskopie in kondensierter Phase ist. Wie $\Delta E(t)$ durch zeitaufgelöste Wechselwirkung mit mehreren optischen Femtosekundenpulsen erhalten wird, hängt von dem beobachteten nichtlinear-optischen Signal ab. Die Fluoreszenzbande ermöglicht eine direkte Beobachtung der Relaxation im angeregten Zustand. Ihre zeitaufgelöste

„dynamische“ Stokes-Verschiebung gibt den Prozess linear wieder, vorausgesetzt, eine intramolekulare Reorganisation ist entweder nicht erforderlich (weil die Molekülstruktur in S_0 und S_1 gleich ist), oder sie wird vermieden (weil die Anregung zu S_1 ohne Überschuss an Schwingungsenergie abläuft). Hier beobachten wir die stimulierte Emission, die mit der spontanen Fluoreszenz eindeutig verknüpft ist.

Die Kontinuumstheorie der polaren Solvation ist ebenfalls in Abbildung 1 skizziert. Zunächst stellen wir uns die reine Flüssigkeit in einem externen elektrischen Feld vor (nicht gezeigt), das die Lösungsmittelmoleküle teilweise orientiert (die Dipolmomente sind durch Pfeile dargestellt). Die Kontinuumstheorie ersetzt die mikroskopische Flüssigkeitsstruktur durch eine mittlere Dipoldichte, die Polarisation P . Diese reagiert auf Änderungen des elektrischen Feldes, und aus Messungen von $P(\nu)$ bei Frequenzen ν im Mikrowellen-, Ferninfrarot- und Infrarot-Bereich erhält man die Suszeptibilität der Polarisation $\chi(\nu) = \epsilon(\nu) - 1$, wobei $\epsilon(\nu)$ die dielektrische Dispersion ist. Bei der Solvation stammt das Feld dagegen aus der Ladungsverteilung des Chromophors (Abbildung 1 a). Dieses Feld polarisiert die Umgebung, die ihrerseits ein Reaktionsfeld R erzeugt und damit den Chromophor stabilisiert. Analog zur vorigen Betrachtung reagiert R auf Änderungen der Ladungsverteilung des Chromophors bei Frequenzen ν . Äquivalent dazu kann man die Ladungsverteilung durch Femtosekundenanregung $S_1 \leftarrow S_0$ instantan ändern, woraufhin die Konfiguration der Solvensmoleküle, und damit R , einem neuen Gleichgewicht zustrebt.

Die freie Energie der Solvation und ihr Zeitverlauf können berechnet werden. Dazu stellt man sich die Ladungsverteilung in einem Hohlraum vor, der von homogenem Medium mit $\epsilon(\nu)$ umgeben ist. Eine einfache Variante beschreibt den Hohlraum als Kugel mit dem Radius r und die Ladungsverteilung als Punktdipol μ im Zentrum. In diesem Fall lautet die Suszeptibilität des Reaktionsfelds für Änderungen des Dipolmoments:^[11,12]

$$\chi_{\text{dip}}(\nu) = \frac{2(n_{\text{cav}}^2 + 2)}{3r^3} \left(\frac{\epsilon(\nu) - 1}{2\epsilon(\nu) + n_{\text{cav}}^2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + n_{\text{cav}}^2} \right) \quad (1)$$

Hier sind n und n_{cav} die Brechungsindizes des reinen Lösungsmittels bzw. der (gefüllten) Kugel, die aus der elektronischen Antwort bei optischen Frequenzen folgen. Auf molekularer Ebene entspricht n_{cav} die Polarisierbarkeit α_1 des Chromophors im S_1 -Zustand nach Clausius-Mosotti:^[12]

$$\frac{\alpha_1}{r^3} = \frac{n_{\text{cav}}^2 - 1}{n_{\text{cav}}^2 + 2} \quad (2)$$

[Gl. (1) wird weiter unten zur Berechnung der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung genutzt.]

Spektren für Absorption und stimulierte Emission von **MQ** in Wasser zeigt Abbildung 2 a. Die transiente Absorption im Femtosekundenbereich wurde mit verzögerten Weißlichtpulsen gemessen. Abbildung 2 b zeigt typische transiente Spektren. Sie bestehen aus drei Beiträgen: Absorption im angeregten Zustand

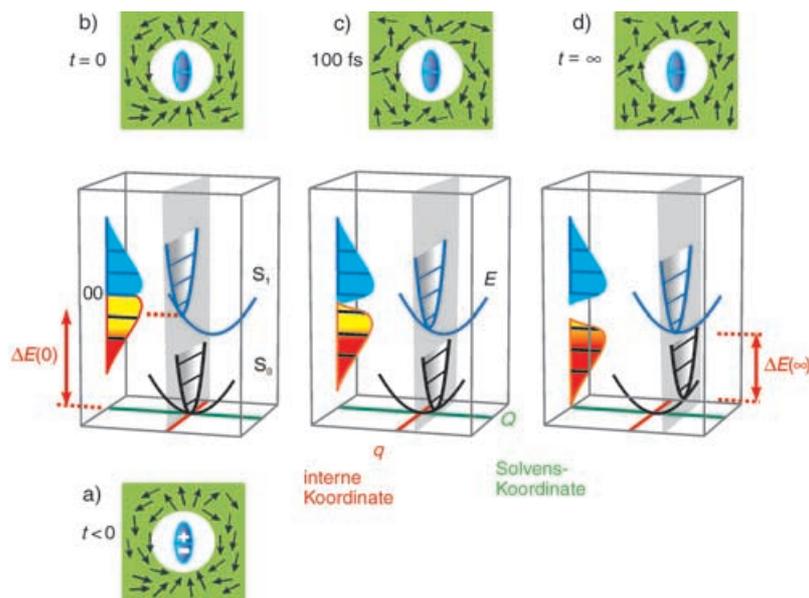


Abbildung 1. Die dynamische Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz (gelb-rote Bande) bildet die Relaxation der umgebenden Solvensmoleküle im S_1 -Zustand des Chromophors ab. Eine klassische Solvationskoordinate Q erfasst die Polarisation der Umgebung. Hochfrequente Bewegung entlang intramolekularer Koordinaten q ist in Schwingungszuständen quantisiert. Vor der Femtosekunden-Anregung (a) ist das Sondenmolekül im elektronischen Grundzustand S_0 , das System befindet sich im Gleichgewicht, und die (blaue) Absorptionsbande erstreckt sich über eine Franck-Condon-Progression von vertikalen Übergängen. Gleich nach der Anregung (b) überlappen die Absorptions- und Emissionsbanden am elektronischen Ursprung 00. Teilweise Relaxation von $E_1(Q)$ (c) entspricht Konfigurationen des Lösungsmittels, für die $E_0(Q)$ erhöht ist. Die Fluoreszenz verschiebt sich deshalb im Laufe des Prozesses von Gelb nach Rot. Nach einigen Pikosekunden wird das neue Gleichgewicht erreicht (d). Ein Punktdipol in einer polarisierbaren Kugel steht für das Farbstoffmolekül, und ein Kontinuum mit dielektrischer Dispersion $\epsilon(\nu)$ beschreibt das Lösungsmittel.

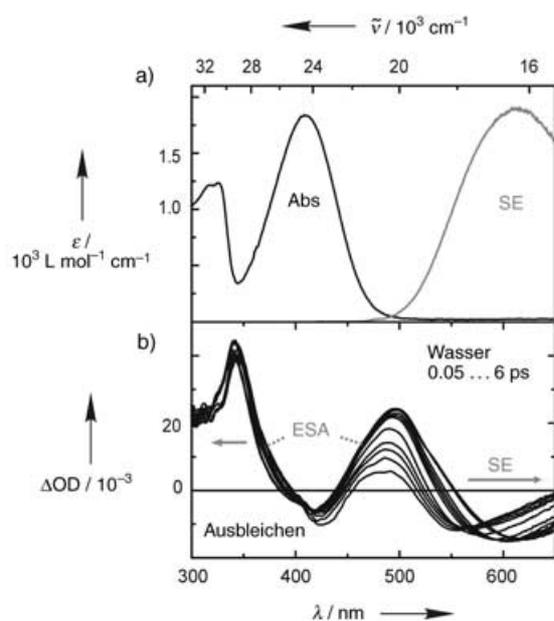


Abbildung 2. Optische Spektren von **MQ** in Wasser (pH 9): a) stationäre Absorption (Abs) und stimulierte Emission (SE); b) transiente Absorption mit 30-fs-Zeitaufösung nach Anregung bei 430 nm (0.1-ps-Schritte von 0.05–0.95 ps, 1-ps-Schritte von 1–6 ps). Induzierte optische Dichte $\Delta OD < 0$ bedeutet stimulierte Emission im Fluoreszenzbereich und Ausbleichen in dem Absorptionsbereich, in dem „Excited-State Absorption“ (ESA) vorherrscht.

($S_n \leftarrow S_1$, „Excited-State Absorption“, ESA), Stimulierte Emission ($S_1 \rightarrow S_0$, SE) und Ausbleichen des Grundzustands ($S_1 \leftarrow S_0$). Die zeitabhängige Rotverschiebung der SE-Bande ist leicht ersichtlich, gleichfalls eine geringere Blauverschiebung der ESA bei 350 nm.

Die Bande für die stimulierte Emission zur Zeit t ergibt sich aus den transienten Spektren, und die Frequenz ihres Maximums $\nu(t)$ wird als Maß für den elektronischen Energieabstand genommen. $\nu(t)$ ist die gesuchte dynamische Stokes-Verschiebung. Das Experiment liefert somit die normalisierte Relaxationsfunktion:

$$S_\nu(t) \equiv \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (3)$$

Hier ist $\nu(0)$ die Emissionsfrequenz unmittelbar nach der Anregung und $\nu(\infty)$ die Frequenz zu einem viel späteren Zeitpunkt; die gesamte Stokes-Verschiebung beträgt $\Delta\nu = \nu(0) - \nu(\infty)$.

Zur Berechnung der dynamischen Stokes-Verschiebung aus der dielektrischen Dispersion betrachten wir den Energieabstand $\Delta E_{\text{dip}}(t)$ eines idealen dipolaren Chromophors in einem sphärischen Hohlraum (Abbildung 1a), diesmal im Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel. Dessen thermische Bewegung bewirkt Fluktuationen $\delta\Delta E_{\text{dip}}$ des Energieabstands; in der klassischen Korrelationsfunktion

$$S_{\text{dip}}(t) \equiv \frac{\langle \delta\Delta E_{\text{dip}}(0) \delta\Delta E_{\text{dip}}(t) \rangle}{\langle \delta\Delta E_{\text{dip}}(0) \delta\Delta E_{\text{dip}}(0) \rangle} \quad (4)$$

bedeutet $\langle \rangle$ eine Ensemblemitteilung.

Dasselbe Zeitverhalten wird im Wesentlichen für die Relaxation von $\Delta E_{\text{dip}}(t)$ aus dem Nichtgleichgewicht in das Gleichgewicht erwartet. Die spektrale Dichte der Korrelationsfunktion [Gl. (4)] wird aus $\varepsilon''(\nu) \equiv \chi''(\nu)$ mithilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems gewonnen (siehe Hintergrundinformationen):

$$C_{\text{dip}}(\nu) = \left\{ 1 + \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \right\} \chi''_{\text{dip}}(\nu) \quad (5)$$

Daraus erhält man die theoretische Kurve

$$S_{\text{dip}}(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu C_{\text{dip}}(\nu) \cos(2\pi\nu t) \quad (6)$$

zum Vergleich mit dem experimentellen $S_\nu(t)$.

Abbildung 3 veranschaulicht das Verfahren am Beispiel von Wasser.^[11,22,23] Wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit: Die gemessene Relaxation in Wasser ist, innerhalb der Messgenauigkeit, identisch mit der berechneten Funktion für Dipol-Solvatation. Doch vorerst betrachten wir dies als Hypothese, ersetzen $S_\nu(t)$ in Gleichung (3) durch $S_{\text{dip}}(t)$, und erhalten:

$$\nu(t) = \Delta\nu S_{\text{dip}}(t) + \nu(\infty) \quad (7)$$

Darin ist die gesamte Stokes-Verschiebung (in cm^{-1}) gegeben durch

$$\Delta\nu = \chi_{\text{dip}}(0) \frac{\mu_1(\mu_1 - \mu_0)}{hc} \quad (8)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , der Planck-Konstanten h und den molekularen Dipolmomenten μ_i von **MQ**.

Die Ergebnisse werden in Abbildung 4 zusammengefasst, indem jeweils die theoretische Kurve [rot, Gl. (7)] über gemessene Kurven (graue Punkte; grüne, blaue und schwarze Linien) gelegt ist. Abbildung 4a zeigt mehrere Messungen in Wasser: Die Frequenz des Maximums fällt steil von ca. 19400 cm^{-1} bei $t=0$ auf 18200 cm^{-1} bei $t=100 \text{ fs}$ und weiter auf $\nu(\infty) = 16340 \text{ cm}^{-1}$ im Gleichgewicht. Werte für den Brechungsindex in der Kugel und die gesamte Stokes-Verschiebung werden durch gemeinsame Optimierung mit allen Datensätze erhalten; sie sind konsistent mit den molekularen Eigenschaften der Sonde (siehe Hintergrundinformationen). Die rote Kurve in Abbildung 4a zeigt die Rechnung mit $n_{\text{cav}} = 2.3$ und $\Delta\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$. Erhöhung der Polarisierbarkeit des Chromophors verlangsamt die Relaxation, wie bereits in Moleküldynamik-Simulationen gefunden wurde.^[24–26]

Die Anfangsphase der Relaxationsdynamik in Wasser ist besonders interessant; die Stokes-Verschiebung in diesem Bereich zeigt der Einschub in Abbildung 4a. Oszillationen während der ersten Pikosekunde stammen von Schwingungsmoden des elektronisch angeregten Chromophors. Bei ca. 170 fs erkennt man jedoch eine Schulter darunter. Dipolare Solvatation sagt für genau diese Zeit und Amplitude ein erstes Maximum einer schwach untergedämpften Relaxationsschwingung voraus. Entfernt man die intramolekularen Schwingungen durch eine geeignete spektrale Filterung, so

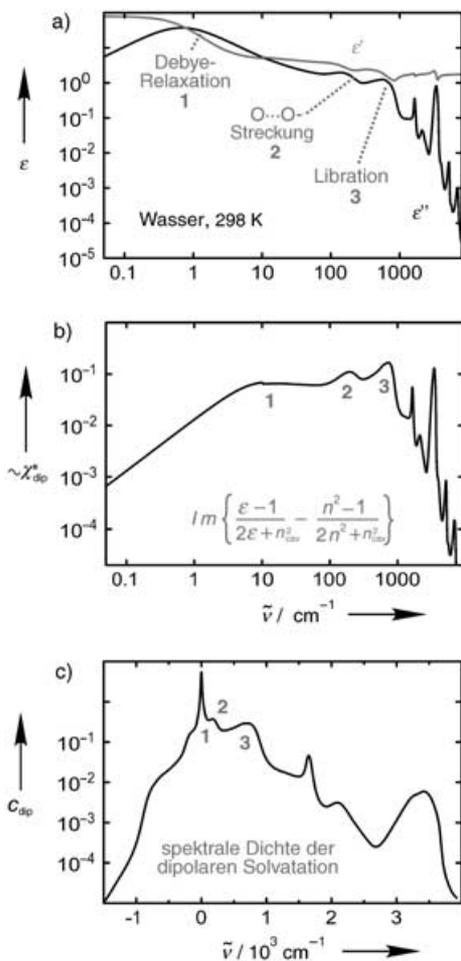


Abbildung 3. Solvation eines molekularen Punktdipols im Rahmen der dielektrischen Kontinuumstheorie. a) Real- (ϵ') und Imaginärteil (ϵ'') der dielektrischen Dispersion von Wasser. Intramolekulare IR-Aktivität führt zu scharfen Absorptionen, kollektive Bewegung äußert sich in den breiten Banden 1–3. b) Suszeptibilität χ''_{dip} der Stabilisierung eines Dipols durch Bewegung des Lösungsmittels. Die Transformation von ϵ betont hohe Frequenzen und reduziert niederfrequente Beiträge. c) Die spektrale Dichte $C_{\text{dip}}(\nu)$ für Dipol-Solvation wird aus der Suszeptibilität erhalten. Eine Fourier-Transformation liefert die theoretische Relaxationsfunktion $S_{\text{dip}}(t)$.

erscheint die theoretische Relaxationskurve. (Abweichungen vor $t = 100$ fs, während Pump- und Probepuls noch überlappen, ergeben sich aus elektronisch-kohärenten Beiträgen zur transienten Absorption.^[27]) Daraus folgt, dass die Oszillationsschulter bei 170 fs durch eine kohärente Kernbewegung in der Solvathülle verursacht wird. Die Bewegung kann auf eine breite Bande bei 200 cm^{-1} in der dielektrischen Dispersion zurückgeführt werden, die als *intermolekulare* O...O-Streckbewegung des wasserstoffverbrückten Netzwerks beschrieben wurde.^[28,29]

Messungen von **MQ** in Methanol und $[\text{D}_3]$ Methanol werden in Abbildungen 4b und 4c analysiert. Um *intramolekulare* Wellenpakete zu vermeiden, war die Anregung auf die rote Seite des Absorptionsspektrum abgestimmt worden. Die Emissionsfrequenz fällt von 18450 (angepasst) auf 17320 cm^{-1} (gemessen) innerhalb der ersten 100 fs. Eine langsamere Phase mit starken Oszillationen – Frequenzmo-

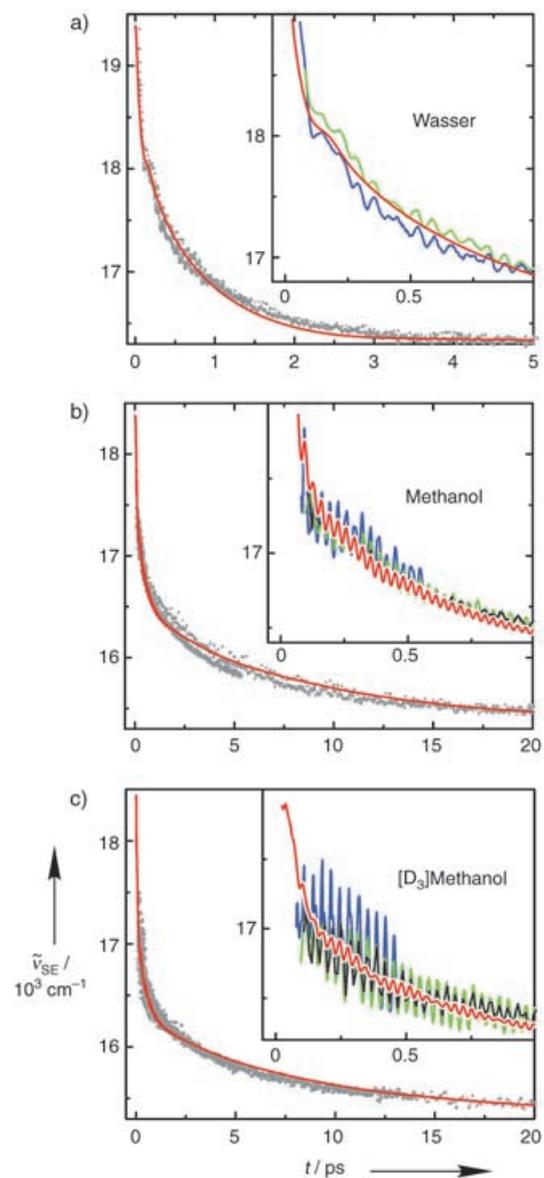


Abbildung 4. Die gemessene zeitabhängige Position der Emissionsbande (Wellenzahl des Maximums, graue Punkte oder blaue, grüne und schwarze Kurven) wird durch die Kontinuumstheorie gut beschrieben (rot). a) **MQ** in Wasser. Schnelle Oszillationen entsprechen intramolekularen Moden bei 460 und 580 cm^{-1} . Wenn man diese entfernt, wird die eigentliche Relaxation erkennbar, deren Verlauf exakt mit der Theorie übereinstimmt. Eine oszillatorische Schulter bei 170 fs zeigt eine kohärente O...O-Streckung in der Solvathülle an. b,c) **MQ** in Methanol bzw. $[\text{D}_3]$ Methanol nach Anregung bei 540 nm . Schnelle Oszillationen und eine Schulter bei $t \approx 0.25 \text{ ps}$ stammen von Kernkohärenz in der Solvathülle, in C-O-Streckschwingung (1100 bzw. 930 cm^{-1}) und libratorischer Bewegung.

dulation der Fluoreszenzbande – folgt bis 2 ps . Wie zuvor für Wasser, beschreibt auch hier die einfache Kontinuumstheorie das Verhalten quantitativ.^[30] Die Oszillationen entsprechen der C-O-Streckschwingung im IR-Spektrum bei 1030 cm^{-1} für Methanol (980 cm^{-1} für $[\text{D}_3]$ Methanol).

Daraus folgt: 1) Ultraschnelle optische Spektroskopie von **MQ** erzeugt kohärente Bewegung in der Solvathülle und ermöglicht ihre Beobachtung; 2) die Solvationsdynamik

mik wird gut beschrieben durch die Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ in einer Kugel mit Radius r und Brechungsindex n_{cav} , die von einem dielektrischen Kontinuum umgeben ist. Wenn die Messgenauigkeit es zulässt, sollte die dynamische Stokes-Verschiebung invertiert und so die dielektrische Dispersion $\epsilon(\nu)$ in der unmittelbaren Umgebung erhalten werden können; der Imaginärteil gibt dann das lokale IR-Spektrum $\nu\epsilon''(\nu)$.

Eingegangen am 22. April 2005

Online veröffentlicht am 1. August 2005

Stichwörter: Femtochemie · Fluoreszenz · IR-Spektroskopie · Solvatochromie

- [27] A. D. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [28] I. Ohmine, H. Tanaka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2545–2566.
- [29] V. I. Gaiduk, D. S. F. Crothers, C. M. Briskina, B. M. Tseitlin, *J. Mol. Struct.* **2004**, *689*, 11–23.
- [30] In Methanol ist die Relaxation im ps-Bereich schneller als vorhergesagt für einen gefüllten Hohlraum; wir finden $n_{\text{cav}} \approx 1$. Diese und andere Abweichungen (siehe Hintergrundinformationen) könnten ein Zeichen für Molekularität der Solvation sein.

- [1] K. Yoshihara, K. Tominaga, Y. Nagasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 696–712.
- [2] R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli, *Nature* **1994**, *369*, 471–474.
- [3] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311–17337.
- [4] L. Zhao, J. L. Pérez Lustres, V. Farztdinov, N. P. Ernsting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1716–1725.
- [5] G. R. Fleming, M. Cho, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 109–134.
- [6] M. J. Lang, X. J. Jordanides, X. Song, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5884–5892.
- [7] H. Bürsing, S. Kundu, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2404–2414.
- [8] J. Ruthmann, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, D. Ouw, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5466–5468.
- [9] C. Silva, P. K. Walhout, K. Yokoyama, P. F. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1086–1089.
- [10] P. Chagnenet-Barret, C. T. Choma, E. F. Gooding, W. F. De-Grado, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9322–9329.
- [11] C. P. Hsu, X. Song, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2546–2551.
- [12] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, **1996**, Bd. 1, Gl. (4.31).
- [13] C. P. Hsu, Y. Georgievskii, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2658–2666.
- [14] M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6221–6239.
- [15] D. L. Beveridge, G. W. Schnuelle, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2562–2566.
- [16] X. Song, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2594–2600.
- [17] F. O. Raineri, H. Resat, B.-C. Perng, F. Hirata, H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1477–1491.
- [18] S. Roy, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4150–4155.
- [19] N. Nandi, K. Bhattacharyya, B. Bagchi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2013–2046.
- [20] E. O. Potma, W. P. De Boeij, D. A. Wiersma, *Biophys. J.* **2001**, *80*, 3019–3024.
- [21] S. K. Pal, A. H. Zewail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2099–2124.
- [22] M. L. T. Asaki, A. Redondo, T. A. Zawodzinski, A. J. Taylor, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8469–8482.
- [23] J. E. Bertie, Z. Lan, *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 1047–1057.
- [24] M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 1–37.
- [25] P. V. Kumar, M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3038–3060.
- [26] B. D. Bursulaya, D. A. Zichi, H. J. Kim, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1393–1405.