

FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Sfb 337
ENERGIE- UND LADUNGSTRANSFER
IN MOLEKULAREN AGGREGATEN

Abschlußbericht 1995 - 1998



Titelbild

**Brandenburger Tor: Herbert Hartmann –München-
Reichstag, Die Wissenshaftler, Mauerfall: Peter Abt**

Der Abschlußbericht des Sfb kann über das Internet unter:

<http://www.physik.fu-berlin.de/~abtpeter/end337/ab-337.htm>

geladen werden. Die meisten files der Teilprojekte sind dort
als .doc files und als pdf files niedergelegt.

Empfohlene Druckereinstellung:

hp laser jet 4, laser jet 3 oder DeskJet 890 C

Aus Kostengründen verzichten wir bei den Druckexemplaren auf
die Wiedergabe von Farbdrucken. In der elektronischen Version liegen häufig
Farbbilder vor. Diese bieten in der Regel zusätzliche Informationen.

Farbbilder

Teilprojekt	Seiten												
	1	20	21										
Allgemein	1	20	21										
A2	27												
A8	108	110	111	112	113	115	116	117	118	119	120	121	122
A11	158												
A12	168												
B3	227	241											
B6	318	320	322	326	328	330	332	333					
B7	347	348	349	351									
B8	361	362	363	364									
B11	394												
C3	476	478	479	482	483	484							
C5	509												

Technische Fragen an: Peter Abt Tel. 0049++30++83854584
oder abt@zedat.fu-berlin.de

Inhaltsverzeichnis

		Seite
<u>1. Allgemeiner Teil</u>		6
1.1	Wissenschaftliche Entwicklung des Sfb in den Jahren 1987 bis 1994	6
1.2	Wissenschaftliche Entwicklung in der abschließenden Berichtsperiode 1995 –1998	9
1.3	Dokumentation der Sfb-Entwicklung und Sfb-Förderung	17
1.3.1	Zeitliche Veränderung der Teilprojektleiterstruktur	18
1.3.2	Personelle Veränderungen von Sfb-Mitgliedern	19
1.3.3	Überblick über die während der Laufzeit bewilligten DFG-Mittel	20
1.3.4	Graphiken zur Sfb-Entwicklung	21
 <u>2. Berichte der Teilprojekte</u>		
A2	Bildung und Ionisation von Metallclustern, deren Eigenschaften und Reaktivität	23
		Froben/Schulze/Urban
A3	Untersuchung der Dynamik von lokalen Strukturen anisotroper Aggregate	43
		Ding
A4	Laserspektroskopische Untersuchungen zur Energetik und Dynamik in Aggregaten organischer Moleküle	63
		Baumgärtel
A5	Negativ geladene Aggregate organischer Moleküle / Energie- und Ladungstransfer nach Elektronenanlagerung	83
		Illenberger
A8	Optische und dynamische Eigenschaften von Metallclustern	105
		Wöste/Leisner/Vajda
A9	Wechselwirkung von Clustern mit angeregten Molekülen und mit ultrakurzen Lichtimpulsen	129
		Radloff

A11	Dynamik in Alkaliatom-Molekül-Aggregaten	Hertel/ Schulz/ de Vivie-Riedle	145
A12	Energie- und Teilchentransfer in Cluster-Cluster Stößen	Campbell	163
B1	Energiedissipation und Photoreaktionen an Metallatomen und kleinen Molekülen in Matrizen	Schwentner	179
B3	Energie-, Elektronen- und Teilchen-Transferprozesse nach Photoanregung von molekularen Aggregaten in geordneter Matrix	Stehlik/ Vieth	209
B4	Struktur und Funktion bioorganischer Molekül-Aggregate in lichtinduzierten Energie- und Ladungstransfer-Prozessen	Möbius	253
B5	Lichtinduzierter Energie- und Ladungstransfer in orientierten Molekülaggregaten	Willig	289
B6	Photothermischer Energietransfer und Defektaggregation	Matthias/Reichling	311
B7	Aggregation in der flüssigen Phase als Vorstufe zur Glasbildung	Soltwisch/ Quitmann	339
B8	Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) -Prozesse in Multichromophor- und Cluster-Systemen und in Flüssigkristallinen Ordnungszuständen	Rettig	357
B9	Modellverbindungen für die Photosynthese - Synthese, Struktur, Ladungstransfer -	Kurreck	371
B11	Photophysikalische Primärprozesse in Farbstoffaggregaten	Dähne	387

C1	Theorie für die Struktur und die elektronischen Eigenschaften kleiner Aggregate und für selektiven Bindungsbruch	Bennemann	405
C2	Transferprozesse in offenen molekularen Systemen	Gabriel/ Bosse	431
C3	Theorie von instabilen molekularen Systemen	Bonacic- Koutecky	457
C5	Modellsimulationen zur Dynamik selektiver Elementarreaktionen in molekularen Aggregaten	Manz/ de Vivie- Riedle	491
C6	Fragemetation von Clustern	Groß	519

	Programm des Abschlusskolloquiums vom 16. November 1998		533
--	---	--	-----

	Tagesspiegelbeitrag vom 13.Mai.1998		534
--	-------------------------------------	--	-----

3. Ergänzungsteil (Gelbe Seiten)

1. Allgemeiner Teil

Abschließender Bericht

Dieser vierte, abschließende Arbeits- und Ergebnisbericht des Sfb 337 dient mehreren Zwecken. Zum einen wird in der gewohnten Form über die Ergebnisse der letzten Berichtsperiode (1995 - 1998), inkl. der abschließenden Förderperiode (1996 - 1998) berichtet. Zum andern soll dieser Abschlußbericht die Entwicklung des Sfb im Zusammenhang nachzeichnen, von den Forschungsansätzen zu Beginn bis hin zu den in den letzten Jahren erzielten Ergebnissen und den sich daraus ergebenden Perspektiven. Schließlich ist die wissenschaftliche Entwicklung des Sfb zu ergänzen um einen Überblick über die bewilligten Mittel sowie über die als Projektleiter bzw. in wichtiger Rolle als Nachwuchswissenschaftler Tätigen und um sonstige für den Sfb-Ertrag relevante Informationen.

Neben der schriftlichen Berichterstattung stellte der Sfb seine Ergebnisse und die sich daraus entwickelnden Forschungsperspektiven am 16.11.1998 den Gutachtern und der Fachöffentlichkeit in einem ganztägigen Abschlusskolloquium vor, an dem sich mehrere aus dem Sfb hervorgegangenen Nachwuchswissenschaftler als Vortragende beteiligten. Um auch in der breiten Öffentlichkeit über die Arbeiten des Sfb zu informieren, beteiligten wir uns an einer Serie zu den wichtigsten Forschungsschwerpunkten in Berlin im „Tagesspiegel“ am 18. Mai 1998.

1.1 Wissenschaftliche Entwicklung des Sfb in den Jahren 1987 bis 1994

Hoch motiviert durch die bereits gemachten Erfahrungen mit einer wirkungsvollen Forschungsausrichtung und -fokussierung innerhalb eines Sfb-Verbundes und von daher bereits zusammenarbeitserprobt haben sich die tragenden Gruppen des Einrichtungsantrages 1985/86 zusammengefunden und unter der sich abzeichnenden Forschungsthematik Dynamik von „Energie- und Ladungstransfer in Molekularen Aggregaten“ ein tragfähiges Konzept für ein Sfb-Antragsverfahren erarbeitet. Dabei sollte mit dem Begriff „Molekulare Aggregate“ das Bemühen deutlich werden, vergleichbare Photoprozesse in vielfältigen und neuartigen molekularen Systemen zu untersuchen und so verschiedene Einzeldisziplinen wie Atom-, Molekül- und Clusterphysik, physikalische und makromolekulare Chemie, Festkörperphysik bis hin zu physikalischen Untersuchungen an biologischen Systemen in wechselseitig befruchtender Weise und begleitet von anspruchsvoller Theorieunterstützung mit gemeinsamer Forschungsrichtung zusammen zu bringen. Von Anfang an galt die eigentliche Zielsetzung der Dynamik der untersuchten Prozesse. Unabdingbar notwendige Vorstufen waren jedoch die Präparation und Strukturaufklärung bei den meisten der untersuchten Aggregate bzw. die hierfür erforderlichen methodischen Erweiterungen. Als wissenschaftliche Zielsetzung des Sfb wurde bereits bei der Einrichtungsbegutachtung (6/86) die „Dynamik der physikalischen

und chemischen Folgeprozesse nach Deponierung einer lokalen Anregungsenergie in einem molekularen Aggregat“ festgelegt.

Der angestrebte zügige Übergang von mehr präparativ bestimmten und strukturcharakterisierenden Untersuchungen zu vor allem der Prozessdynamik gewidmeten Projekten ist bereits in der Anfangsphase des Sfb abzulesen. Dies mögen die folgenden Beispiele verdeutlichen: Die noch junge Systemklasse der freien Aggregate (Cluster) war anfangs ganz auf die Entwicklung leistungsfähiger Clusterquellen, insbesondere für massenselektierte Cluster, die strukturelle Charakterisierung der Cluster und auf die Entwicklung geeigneter Verfahren zum Nachweis dynamischer Prozesse angewiesen. Untersuchungen zur elektronischen Struktur und Zerfallskinetik von Anregungszuständen führten bereits in den Bereich der Moleküldynamik hinein. Photoreaktionen mit Energie- und Ladungsumlagerung in neuartigen Mischsystemen aus Molekül-Metallcluster Aggregaten (massenselektiert), in Aromat-Solvensmolekül Aggregaten mit einstellbarer Solvathüllenkonstellation, durch lichtinduzierte molekulare Reorientierung ausgelöster intramolekularer Ladungstransfer (TICT) oder die Photodissoziation von in Edelgasmatrix deponierten kleinen molekularen Aggregaten sind einige der bereits in den ersten Jahren untersuchten dynamischen Prozesse. Selbst anwendungsträchtige Untersuchungen, wie die Realisierung eines leistungsstarken Festkörperlasersystems über effiziente Exciplexbildung nach Halogenmoleküldissoziation in einer Edelgasmatrix oder die massen-selektierte Silbercluster-Deposition auf Substraten für ein vertieftes Verständnis der photographischen Elementarprozesse gehören zu den bereits in der zweiten Förderperiode erfolgreich bearbeiteten Projekten.

Mit makromolekularen Aggregaten hoher Komplexität haben es die Teilprojekte zu tun, die entweder die Primärprozesse von lichtinduziertem Anregungsenergietransfer und gerichteter Ladungstrennung in Reaktionszentren der Photosynthese studieren oder versuchen, Modellsysteme, die diese Elementarprozesse nachbilden, zu realisieren und auf molekularer Ebene zu verstehen. Auch hier war zu Beginn das ständig erweiterte und verbesserte Spektrum der eingesetzten spektroskopischen Verfahren zunächst auf die Strukturaufklärung der beteiligten Chromophore und die Herausarbeitung der spezifischen, funktionsbestimmenden Einflüsse der Proteinumgebung ausgerichtet. Mehr und mehr rückten jedoch die Struktur-/Funktionsbeziehungen und ihre Bedeutung für das Verständnis der vermessenen Prozessdynamik und deren Einfluss auf ihre Optimierung in den Vordergrund. Die Einbeziehung neuartiger und z.T. den natürlichen Chromophoranordnungen und deren Abfolge von Photoprozessen nachempfunder Modellsysteme und ihr Einbau in spezifische Umgebungen, von der Lösung bis zu geordneten Umgebungen wie flüssig-kristalline Phasen, Grenzschichten

oder Festkörpermatrizen, wurde ständig ausgeweitet und konnte zu einem vertiefteren Verständnis der beobachtbaren Prozessabfolge und -dynamik beitragen.

Die sich entwickelnde Verkopplung von Untersuchungen verwandter Prozesse in Systemen, die von den freien Clustern bis zu hochkomplexen molekularen Aggregaten und Biosystemen reichen, erwies sich als befruchtend. Die Zunahme der projektübergreifenden und interdisziplinären Kooperationen belegten dies. Hierbei ist besonders die Rolle des Theoriebereiches zu erwähnen. Es ist kennzeichnend, dass die Theorie-Teilprojekte keineswegs nur im Bezug zu bestimmten experimentellen Fragestellungen zu sehen sind. Vielmehr unterscheiden sie sich weniger in der Wahl der untersuchten Systeme als in den eingesetzten theoretischen Methoden. Diese reichten bereits zu Anfang von modernen festkörperphysikalischen Ansätzen bis zu Methoden der statistischen Physik, der theoretischen Quantenchemie und molekulardynamischen Simulation und konnten im späteren Verlauf der Sfb-Arbeit noch erweitert werden. Insbesondere hat der an den experimentellen Fortschritten orientierte Anteil der Theorieprojekte kontinuierlich zugenommen.

Im Verlaufe der zweiten Förderperiode stellte sich, in der sich nach der Wiedervereinigung neu formierende Forschungslandschaft, die Aufgabe, schnell eine sinnvolle Erweiterung der Sfb-Aktivitäten einzuleiten und eine Integration im Sinne der eingeschlagenen Forschungslinie umzusetzen. Die bereits während dieser Förderperiode aufgenommenen Teilprojekte hatten ihren Ausgangspunkt in konkreten Kooperationsprojekten mit bestehenden Sfb-Gruppen, was eine zügige Integration begünstigte. Im Übergang zur dritten Förderperiode 93 - 95 erfolgte somit eine beträchtliche Neuformierung der Sfb-Mannschaft, wozu maßgeblich auch die erfreulich vielen auswärtigen Berufungen von Sfb-Nachwuchswissenschaftlern, und die Arbeitsgruppen beitrugen, die an den neu gegründeten Forschungseinrichtungen im Ostteil Berlins ihre Arbeit aufnahmen. Diese Entwicklung fand ihren Abschluss mit der „Rückkehr“ der Teilprojekte A11 (Hertel) und A12 (Campbell), deren Vorhaben im zentralen Teilprojekt A1 des Sfb-Erstantrages wurzelten und die sich als Säule im Forschungsprogramm des Max-Born-Institutes zugleich ideal in die Zielsetzung des Sfb's einfügten.

Die Vergrößerung des Sfb auf nunmehr 22 Teilprojekte führte keineswegs zu Einbußen der Fokussierung auf die gemeinsame Thematik. Im Gegenteil, in der Überleitung zum abschließenden Antrag 96 - 98 wurden bevorzugt die Aggregate untersucht, die sich für ein eingehendes Studium der Dynamik darin zu beobachtender Photoprozesse eignen. Ob es sich um freie oder auf Oberflächen deponierte Cluster, um Aggregate in kontrolliert aufgebauter

chemischer Umgebung oder in gut definierten Matrizen, um komplexe makromolekulare Systeme, als Funktionszentren in Biosystemen, als Targetkomplexe einer makromolekularen Chemie oder als Funktionsträger in anwendungsträchtigen Materialien handelte, immer waren die Untersuchungen auf die Realisierung effizienter und gut charakterisierter, lichtinduzierter Energie- und Ladungstransferprozesse ausgerichtet. Begleitend dazu wurde die Entwicklung verbesserter Methoden der Kurzzeitspektroskopie vorangetrieben. Die angelaufenen experimentellen Untersuchungen fanden zunehmend die Unterstützung durch die Theorieprojekte. In dem Maße, wie die zeitliche Verfolgung komplexer Reaktionswege und die Identifizierung möglichst vieler transienter Zwischenzustände gelang, konnten die meist unbekanntesten Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene weitestgehend aufgeklärt werden. Entsprechend wurde im letzten Bewilligungsbescheid des Sfb 337 die Fokussierung auf die zeitaufgelöste Untersuchung ultraschneller Prozessabläufe als zukunftssträchtige Perspektive ausdrücklich von den Gutachtern anerkannt.

Im folgenden soll anhand ausgewählter Ergebnisse ein Einblick in die wissenschaftliche Arbeit der einzelnen Projektbereiche seit dem letzten Arbeits- und Ergebnisbericht 92 - 94 bis zum Ende der abschließenden Förderperiode gegeben werden.



Berlin, Dezember 1999

Dietmar Stehlik

Sprecher des Sonderforschungsbereichs

1.2 Wissenschaftliche Ergebnisse in der abschließenden Berichtsperiode 1995 – 1998

Die Untersuchungen im **Projektbereich A** konzentrieren sich seit Beginn des Sonderforschungsbereichs auf das Verhalten von *freien* Aggregaten, wobei neben Struktur und Stabilität vor allem das dynamische Verhalten nach Ladungs- und Energietransfer im Vordergrund stand. In der letzten Förderperiode ist dabei in einigen Teilprojekten die Untersuchung der Dynamik in Echtzeit mit Hilfe von Ultrakurzzeit-Lasern in den Vordergrund gerückt A8 (Wöste/Leisner/Vajda), A9 (Radloff), A11 (Hertel/Schulz/de Vivie-Riedle). Die Untersuchung von Prozessen an *freien* Aggregaten definierter Größe als *finite* Systeme hat in gewisser Weise Modellcharakter für die erheblich komplexeren Vorgänge bei Teilchen und Aggregaten in fester und flüssiger Umgebung, wie sie im Projektbereich B untersucht werden. Die Untersuchungsobjekte im Bereich A umfassen atomare und molekulare van der Waals Cluster, Metallcluster, sowie homogene und heterogene van der Waals-Aggregate mehr oder weniger großer organischer Moleküle. In letzteren wurden chemische Reaktionen nach Ionisation bzw. Elektronenanlagerung studiert A4 (Baumgärtel), A5 (Illenberger). Als Unter

suchungsobjekte hinzugekommen sind Fullerene in ihren verschiedenen Strukturen und Zusammensetzungen A3 (Ding), A5 (Illenberger), A12 (Campbell). Hier wurden nicht nur Untersuchungen zum Energie- und Ladungstransfer nach Ionisation oder in Ionen-Molekülstößen durchgeführt, sondern auch vielversprechende Methoden zur Präparation makroskopischer Mengen endohedralear Fullerene A12 (Campbell) bzw. von Nanoröhren A3 (Ding) entwickelt. In diesem Sinne haben sich die Untersuchungen einiger Teilprojekte des Projektbereichs A von Gasphasen-Experimenten zu solchen in kondensierter Phase ausgedehnt. Dazu gehört auch die Desorption von negativen Ionen nach Elektronenanlagerung an adsorbierte und kondensierte Moleküle A5 (Illenberger) oder die Deposition und Untersuchung größenselektierter Cluster auf verschiedenen Substraten A8 (Wöste/Leisner/Vajda).

Im Mittelpunkt vieler Untersuchungen standen Zweifarben Pump-Probe-Techniken mit Femtosekunden-Lasern. Damit wird es zum Beispiel möglich, die Zeitabhängigkeit von Franck-Condon Faktoren oder des internen Energietransfers nach Photoanregung zu verfolgen und detaillierte Aussagen zum Verlauf von Fragmentierungsprozessen zu machen. Auf diesem Sektor gab es vielfältige, sehr erfolgreiche Kooperationen zwischen Experiment und Theorie A8, C3 (Bonacic-Koutecky), C5 (Manz/de Vivie-Riedle); A11 (Hertel/Schulz/de Vivie-Riedle)/C5, wobei von theoretischer Seite sowohl das Problem der Energieflächen als auch das der Dynamik bearbeitet wurde. Weitere im Projektbereich angewandte Techniken bzw. Methoden betreffen (inelastische) Stöße von Ionen oder Elektronen mit Aggregaten A2 (Froben/Schulze), A5, A12, assoziative und dissoziative Elektronenanlagerung A5, Untersuchung von Clustern bzw. Reaktionsprodukten mit optischen Methoden (FTIR, Absorption, Fluoreszenz, Elektronenmikroskopie A2, A3 (Ding), A5 sowie die Speicherung und Untersuchung von Aggregaten und Teilchen in elektrodynamischen Fallen A8. Im folgenden werden schlaglichtartig einige Ergebnisse aus den Teilprojekten beleuchtet, um die Vielfalt und Qualität der erzielten Ergebnisse kurz zu illustrieren.

Im Teilprojekt A2 wurde bei der Deponierung von Silber-Atomen und -Clustern in kalten Edelgasmatrizen intensives (mit bloßem Auge sichtbares) Leuchten gefunden. Dieses entsteht bei der Bildung größerer Cluster aus den leicht beweglichen Komponenten in der Matrix. Unter Zuhilfenahme von katalytisch wirksamen Nickelclustern konnte im Teilprojekt A3 eine neuartige Methode zur Erzeugung von Nanoröhren und Nanowürmern aus Prozessgasen entwickelt werden. Ionen-Molekülreaktionen nach Zweiphotonen-Ionisation bei 1:1 und 1:2 Aggregaten organischer Moleküle wurde im Teilprojekt A4 (Baumgärtel) studiert. Schwerpunkt war das Problem der konkurrierenden Prozesse Elektronen- und Protonentransfer bei strukturisomeren Aggregaten. Durch dissoziative Elektronenanlagerung bei heterogenen

Aggregaten konnten gezielt die klassischen nukleophilen Austausch (S_N2) Reaktionen unter Beteiligung von Halogenidionen als Nukleophil ausgelöst und studiert werden A5. Elektreneinfang durch aggregierte und kondensierte Moleküle kann zu einer erheblichen Erhöhung des Querschnitts für dissoziative Elektronenanlagerung führen. Der Grund ist eine gravierende Erhöhung der Aufenthaltsdauer des eingefangenen Elektrons unter Aggregation A5 (Illenberger). Die theoretisch vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Kerndynamik in Metallclustern nach Photodetachment konnte in Teilprojekt A8 (Wöste/Leisner/Vajda) durch NeNePo-Experimente an Silbertrimeren nachgewiesen werden. Im gleichen Teilprojekt wurde zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoelektronen-Spektroskopie an massenselektierten Silberclustern durchgeführt, die auf einem Substrat (HOPG) deponiert wurden. Hierbei konnte ein ausgeprägter gerade/ungerade Effekt in der Lage des Fermi-niveaus beobachtet werden, der auf der größenabhängigen Neutralisationsdynamik des erzeugten Photoloches beruht. Dies belegt auch, dass die Cluster bei der Deposition weitgehend intakt bleiben. Im Teilprojekt A9 (Radloff) konnte durch die Kombination von Pump-Probe Technik und massenaufgelöster Elektronenspektroskopie erstmals die Energetik ultraschneller Prozesse in hochangeregten Molekülen und molekularen Clustern auf einer Femtosekunden-Zeitskala untersucht werden. Mit dieser Methode wurden an prototypischen molekularen Systemen experimentelle Resultate zur internen Konversion, Photodissoziation und zu chemischen Elementar-Reaktionen (z.B. Harpun-Reaktion) gewonnen und mit ab initio Rechnungen verglichen. Auch im Teilprojekt A11 (Hertel/Schulz/de Vivie-Riedle) stand die zeitaufgelöste Untersuchung des Energietransfers nach Photoanregung des als Chromophor wirkenden Alkali-Atoms in einer Solvatumgebung aus polaren Ammoniak-Molekülen im Mittelpunkt der Untersuchungen. Die starke Abnahme der Lebensdauer der elektronischen Anregung mit zunehmender Anzahl von Solvatmolekülen zeigt eine sehr starke Kopplung zwischen der elektronischen Anregung des Metallatoms und der Vibration der Solvatmoleküle. Die Fusion zweier Fullerene im Stoß wurde im Teilprojekt A12 (Campbell) untersucht. Aus der beobachteten Energieabhängigkeit des absoluten Wirkungsquerschnitts für die Fusion und eines erweiterten "Absorbing Sphere" Modells konnte die Dynamik des Fusionsprozesses, der mit dem Aufbrechen und der Neubildung vieler Bindungen verbunden ist, aufgeklärt werden.

Aus der Vielfalt von interessanten neuen Resultaten aus den Teilprojekten seien abschließend zwei Gesichtspunkte hervorgehoben. Die Untersuchungen zur Ladungsumkehr (NeNePo) an Silberclustern stellen eine neue Qualität von Experimenten dar, mit deren Hilfe die Dynamik von Strukturänderungen in Molekülen und Clustern detailliert studiert werden kann. Es sind daher in der Zukunft neue Experimente zu einer Reihe von physikalisch-chemischen Fragestellungen zu erwarten, bei denen die Änderung des Ladungszustands und die damit einherge-

hende Strukturänderung eine entscheidende Rolle spielt, wie dies z.B. bei Lösungsprozessen der Fall ist. In eine vergleichbare Richtung gehen die Experimente zur massen- und zeitaufgelösten Elektronenspektroskopie. Diese Studien ermöglichen es, die Energetik von Produktzuständen photochemischer Reaktionen und deren Dynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala zu registrieren. Eine Erweiterung in Richtung von massen- und winkelaufgelöster Elektronenspektroskopie ist denkbar. Beide Techniken in Kombination mit der Femtosekunden Lasertechnik erweitern die Möglichkeiten der Analyse photochemischer Elementarreaktionen und eröffnen neue Perspektiven in Richtung einer gezielten Beeinflussung solcher Reaktionen.

Bei den im **Projektbereich B** zusammengefassten neun Teilprojekten, die molekulare Aggregate von sehr unterschiedlicher Komplexität in kondensierter Phase untersuchen, kommt als Faktor von zentraler Bedeutung die Wechselbeziehung zwischen Aggregat und umgebender Matrix hinzu. Damit werden die Energie- und Ladungstransferprozesse entscheidend beeinflusst. Zwar finden sich etliche Eigenschaften des freien Aggregats unverändert auch bei dessen Einbettung in eine inerte Matrix wieder, auf der anderen Seite zeigen sich zahlreiche neue Phänomene bei Strukturbildung und Prozessdynamik, die direkt auf die Wechselwirkung mit der Umgebung zurückgehen. Neben die Suche nach einem grundlegenden Verständnis der Folgeprozesse nach Anregung des Aggregats tritt die Aufklärung von Struktur-Funktions-Beziehungen im Wechselspiel von Aggregat und Umgebung und das Auffinden von Möglichkeiten zur gezielten Prozessbeeinflussung. Das vergleichende Studium an analog aufgebauten freien Aggregatsystemen zeigt die enge Verflechtung mit dem Projektbereich A, die ebenso wie die vielen Kooperationen mit Theorie-Teilprojekten (Bereich C) für den Erfolg des Sonderforschungsbereichs eine entscheidende Rolle spielten. Neben der gemeinsamen Zielsetzung verbindet die Teilprojekte aus dem B-Bereich eine enge Zusammenarbeit bei den experimentellen Methoden, insbesondere die gemeinsame Entwicklung und Nutzung sehr aufwendiger Verfahren, etwa der Hochfeld-EPR oder der optischen Kurzzeit-Spektroskopie.

Unter den Ergebnissen der abschließenden Förderperiode findet im Folgenden eine Auswahl gesonderte Erwähnung. So ist es im Teilprojekt B1 (Schwentner) gelungen, durch den Nachweis der Wellenpaketdynamik auf den Jahn-Teller-Potentialflächen von Silberatomen in Edelgasmatrix die Energiedissipation eines elektronisch angeregten Zentrums in die Festkörperumgebung auf einer Femtosekundenzeitskala zu verfolgen. Dazu wurde mit TP B3 (Stehlik/Vieth) ein fs-Lasersystem aufgebaut und gemeinsam genutzt. Durch eine gezielte Anpassung der Frequenzkomponenten der Pulse wurde diese Untersuchung bereits im Hinblick auf eine Kontrolle und eine Prädissoziation von Wellenpaketen im angeregten Zustand des I₂-Moleküls erweitert. Entsprechende nichtadiabatische Prozesse in Matrizen wurden in den Teilprojekten C2 (Gabriel/Bosse) und C5 (Manz/deVivie-Riedle) modelliert.

Deutliche Fortschritte gab es auch bei der Klärung der Energie-, Ladungs- und Teilchentransfer-Prozesse in Aggregaten organischer und bioorganischer Makromoleküle. So konnte im Teilprojekt B8 (Rettig) durch Vergleich von Messungen am Düsenstrahl und im Lösungsmittel der Einfluß von Clusterbildung auf das Entstehen von intramolekularen Ladungstransfer-(TICT-) Zuständen analysiert werden. Es gelangen der experimentelle Nachweis resonanter Kopplung zwischen lokaler Anregung und Ladungstransferzustand trotz konkurrierender intramolekularer Schwingungsumverteilung (IVR) sowie die Modellierung der Wellenpaketdynamik TP C5 (Manz/de Vivie-Riedle). Im Falle der Elektronenübertragung aus einem großen organischen Donatormolekül in das Leitungsband eines Halbleiters konnte im Teilprojekt B5 (Willig) durch fs-Laserspektroskopie (Kooperation mit TP A8 (Wöste/Leisner/Vajda)) über den Nachweis übereinstimmenden Zeitverhaltens zweier komplementärer pump-probe Signale experimentell etabliert werden, dass der Transfer über eine Entfernung von etwa 5 Å innerhalb von 40 Femtosekunden erfolgt. Bemerkenswert ist dabei, dass im Gegensatz zur bekannten Marcus-Jortner-Gerischer Theorie diese Elektron-Transfer-Reaktion schneller abläuft als die IVR in großen Chromophor. Beim heterogenen Ladungstransfer von Aggregaten optisch aktiver Farbstoffmoleküle (J-Aggregate) zu einem AgBr-Substrat, wie er beim photographischen Prozess eine Rolle spielt, war keine Kopplung an intramolekulare Schwingungen zu beobachten. Neuartige J-Aggregate mit einer multiplen Helixstruktur, wo durch Kopplung der Einzelmoleküle exzitonische Energieleitung auftritt, wurden aufgefunden, konnten in ihrer Struktur bestimmt und in ihrer Exzitonendynamik eingehend untersucht werden TP B11 (Dähne). Diese Aggregate kommen als Modellverbindungen für Antennensysteme photosynthetisierender Bakterien in Betracht, und ihre spontane Bildung trägt möglicherweise zum Verständnis der Enantioselektion in der Biosphäre bei.

Einen weitaus höheren Komplexitätsgrad besitzen die bakteriellen und pflanzlichen Reaktionszentren der Photosynthese, wie sie in den Teilprojekten B3 (Stehlik/Vieth) und B4 (Möbius) studiert wurden. Bei den in der Natur vorkommenden membrangebundenen Kofaktor-Protein-Komplexen handelt es sich um makromolekulare Aggregate mit sehr spezifischer Reaktionsgeometrie. Zum einen kann durch gezielte Modifikation und Vergleich natürlicher Photosysteme Kenntnis über Struktur-Funktionsbeziehungen gewonnen werden. Ein zweiter Weg ist die Analyse biomimetischer Modellverbindungen, bei denen das System auf die wichtigsten Funktionseinheiten reduziert ist. Hier standen verbrückte Porphyrin-Chinon-Komplexe im Mittelpunkt, die systematisch und auf Funktionsmerkmale ausgerichtet im TP B9 (Kurreck) synthetisiert wurden. Als experimentelle Methoden kamen neben optischer Kurzzeitspektroskopie vor allem magnetische Resonanzverfahren bei unterschiedlichen Frequenzen zum Einsatz, da kurzlebige paramagnetische Zustände zentrale

Bedeutung bei einzelnen Prozessschritten haben. Dabei liegt im TP B3 der Schwerpunkt bei der transienten ESR, mit deren Hilfe Daten zur räumlichen Anordnung und elektronischen Struktur verschiedener Kofaktoren im funktionell aktiven Ladungstrennungszustand gewonnen wurden. Zu den besonderen Erfolgen im TP B4 (Möbius) zählt die Entwicklung der gepulsten Hochfeld-EPR/ENDOR-Spektroskopie im W-Band (95GHz; 3,4T) und ihre Anwendungen auf Donator- und Akzeptor-Radikale sowie ladungstrennte Radikalpaare der Photosynthese. Auch dies diente der Ermittlung der dreidimensionalen Struktur ladungstrennter Radikalpaare in bakteriellen und pflanzlichen Reaktionszentren (Kooperation mit den Teilprojekten B3 (Stehlik/Vieth) und B9 (Kurreck)). Darüber hinaus wurde als weiterer wichtiger Faktor für den biologischen Elektronentransfer die anisotrope Librationsdynamik von Chinon-Akzeptoren in ihrer Umgebungsmatrix (Proteinbindungstaschen im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln) aufgeklärt und im Rahmen von Wasserstoff-Bindungsnetzwerken analysiert.

Bildung und Eigenschaften von metallischen Clustern sowie oxidischen und hydroxidischen Aggregaten auf den Oberflächen von Fluoridkristallen ist Forschungsgegenstand des Teilprojektes B6 (Matthias/Reichling). Es konnte gezeigt werden, dass die Prozesse der Halogen-desorption, Defektbildung und Aggregation bei Bestrahlung von Fluoridkristallen mit niederenergetischen Elektronen durch elektronische Anregung und feldgetriebene Diffusion bestimmt werden. Durch geeignete Wahl der experimentellen Parameter ließen sich regelmäßig geformte Cluster erzeugen, die epitaktisch auf dem Substrat aufwuchsen. Veränderungen von Fluoridoberflächen durch Reaktionen mit gasförmigen, sauerstoffhaltigen Verbindungen konnten durch einen Mechanismus defektinduzierter chemischer Reaktionen und Aggregatbildung auf der Oberfläche erklärt werden. Bei der Abbildung der Topographie modifizierter Oberflächen mit dem Raster-Kraft-Mikroskop wurde zum ersten Mal überhaupt atomare Auflösung erzielt.

Im Teilprojekt B7 (Soltwisch/Quitmann) wurde mit Hilfe der Brillouinstreuung (bei 10 GHz) und der Ultraschallspektroskopie (bei 1MHz) die Dynamik des Glasbildungsprozesses eines organischen Glasbildners (mTCP) mit großer Präzision vermessen. Neben der strukturellen Relaxation der Dichtefluktuationen, die unterhalb der Glasübergangstemperatur „einfriert“, wurde ein zweiter schnellerer Relaxationskanal beobachtet, dessen Gewicht mit steigender Temperatur stark zunimmt. Eine theoretische Formulierung, die sehr stark von der Modenkopplungstheorie des Glasübergangs inspiriert war, wurde in Zusammenarbeit mit TP C2 (Gabriel/Bosse) entwickelt. Bei der Analyse der Daten war eine hochfrequente Schallgeschwindigkeit zu postulieren, die durch ein Experiment mit der neuen Methode der inelastischen Röntgenstreuung an der ESRF in Grenoble nachgewiesen werden konnte.

Für den **Projektbereich C** waren im Antrag 96-98 folgende Ziele formuliert:

- (i) von stationären Aggregateigenschaften (Struktur, Stabilität, etc) zur Dynamik des Energie- und Ladungstransfers,
- (ii) von kleineren zu größeren Systemen bzw.
- (iii) von einfacheren zu komplexeren Prozessen überzugehen, sowie
- (iv) die Entwicklung bzw. Adaption neuer theoretischer Konzepte und Methoden voranzutreiben und
- (v) exemplarisch ausgewählte Experimente der experimentellen Teilprojekte anzuregen und zu interpretieren.

Auf unterschiedlichen methodischen Wegen wurden diese Ziele in den einzelnen Teilprojekten mit großem Einsatz verfolgt. Dementsprechend wurde in der abschließenden Förderungsperiode 1996-1998 im Projektbereich C die Entwicklung von Methoden der Theoretischen Physik und der Theoretischen Chemie aus den Ursprungsbereichen der Molekül-, Festkörper- und Kernphysik sowie der Statistischen Thermodynamik ebenso wie aus der Quantenchemie und der Molekularen Reaktionsdynamik im Hinblick auf neuartige Phänomene beim Energie- und Ladungstransfer in molekularen Aggregaten vorangetrieben. Neben den weiterhin aktuellen Fragen der Kern- und elektronischen Struktur von Clustern kleiner und mittlerer Größe sowohl im elektronischen Grundzustand wie auch in angeregten Zuständen wurden dabei auch Probleme der statistischen Eigenschaften von sehr großen Clustern mit vielen (100 bis 1000) Atomen behandelt. Darüber hinaus wurden von fast allen Teilprojekten Methoden zur Behandlung neuartiger zeitabhängiger Phänomene des Energie- und Ladungstransfers in molekularen Aggregaten entwickelt, die vorzugsweise auf der Zeitskala mehrerer 100 fs bis ps ablaufen. Bei der Anwendung dieser Methoden sowie weiterer grundlegender Verfahren, die bereits in früheren Förderperioden entwickelt wurden, standen selbstverständlich ausgewählte Systeme im Vordergrund, die gleichzeitig in den experimentellen Teilprojekten der Projektbereiche A und B untersucht wurden.

Als besondere Erfolge des Projektbereiches C in enger Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen des Sfb seien einige gemeinsame Projekte erwähnt: a) die Charakterisierung metallischer Cluster durch kontrollierte Veränderung von Größe, Struktur und Temperatur ("jedes Atom zählt"), C3 (Bonacic-Koutecky) in Kooperation mit den Experimenten in A2 (Froben/Schulze) und A8 (Wöste/Leisner/Schreiber), b) die Simulation von NeNePo-Spektren in A8 durch die beiden kooperierenden Teilprojekte C3 und C5 (Manz/de Vivie-Riedle), c) die Modellierung von Relaxationsspektren unterkühlter Schmelzen durch Zusammenarbeit zwischen B7 (Quitmann/Soltwisch) und C2 (Gabriel/Bosse), sowie d) die Aufklärung der

"twisted intramolecular charge transfer (TICT)" -Natur ausgewählter Modellsysteme, B8 (Rettig) und C5.

In C1 (Bennemann/Garcia) wurden insbesondere bei den folgenden Themen neue Resultate gewonnen: Das Wechselspiel von magnetischem Verhalten und atomarer Morphologie wurde im Laufe des Wachstums von Filmen theoretisch untersucht. Für die Berechnung der Photoabsorption von kleinen Van-der-Waals- sowie Edelmetallclustern wurden neue theoretische Methoden entwickelt. Wichtig war dabei die Herleitung einer vereinfachten Formulierung für die Van-der-Waals-Wechselwirkung sowie die Einbeziehung der Temperatur. Die Grundlagen für die Berechnung der nichtlinearen Mie-Streuung wurden entwickelt. Damit konnten die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Wassertröpfchen in Übereinstimmung mit dem Experiment A8 (Wöste/Leisner/Vajda) berechnet werden. Eine Theorie für das Wechselspiel zwischen der ultraschnellen Neutralisierungsdynamik und der Elektronen-Emission bei Kollisionen von geladenen Clustern mit Oberflächen wurde entwickelt. Sie erklärt die experimentell gefundene komplexe Größenabhängigkeit der Elektronen-Ausbeute.

In C6 (Groß) schließlich wurde - komplementär zu den vorwiegend "mikroskopischen" bzw. ab initio Theorien bei C1-C5 - eine mikrokanonische Thermodynamik entwickelt, die die statistischen Eigenschaften solcher Systeme wie Atomcluster durch mechanische Größen beschreibt. Diese Theorie lieferte eine Fülle von Vorhersagen bzgl. der Phasenübergänge oder multikritischen Punkte mit ununterscheidbaren Phasen in solchen Aggregaten.

1.3 Dokumentation der Sfb-Entwicklung und Sfb-Förderung

1.3.1 Zeitliche Veränderung der Teilprojektleiterstruktur

		1. Förderperiode			2. Förderperiode			3. Förderperiode			4. Förderperiode		
		87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
A1	Hertel	x	x	x									
A2	Schulze/Froben/Urban/Törring	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A3	Ding	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A4	Baumgärtel/Brutschy	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A5	Illenberger	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A6	Goldenfeld/Schulze	x	x	x									
A7	Ernst/Törring/Hoeft				x	x	x	x	x	x			
A8	Wöste				x	x	x	x	x	x	x	x	x
A9/YE2	Radloff							x	x	x	x	x	x
A10	Lüders												
A11/YE5	Hertel/Schulz/de Vivie-Riedle									x	x	x	x
A12/YE6	Campbell									x	x	x	x
B1	Schwentner	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B2	Wortmann	x	x	x	x	x	x						
B3	Stehlik/Vieth	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B4	Möbius	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B5	Willig	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B6	Matthias/Reichling	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B7	Quitmann/Soltwisch	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
B8/YE4	Rettig/Stumpe				x	x	x	x	x	x	x	x	x
B9	Kurreck							x	x	x	x	x	x
B10	Limbach												
B11/YE3	Dähne							x	x	x	x	x	x
C1	Bennemann	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C2	Gabriel/Bosse	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C3/YE7	Bonacic-Koutecky	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C4	Kuntz	x	x	x	x	x							
C5	Manz/de Vivie-Riedle							x	x	x	x	x	x
C6	Groß							x	x	x	x	x	x

1.3.2 Personelle Veränderungen (insbesondere Berufungen etc.) von Sfb-Mitgliedern

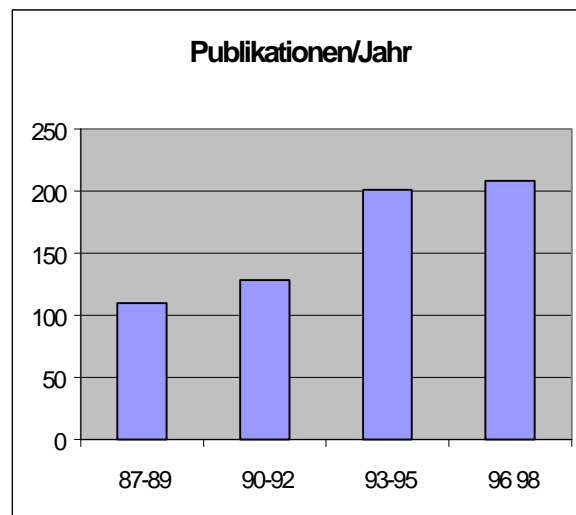
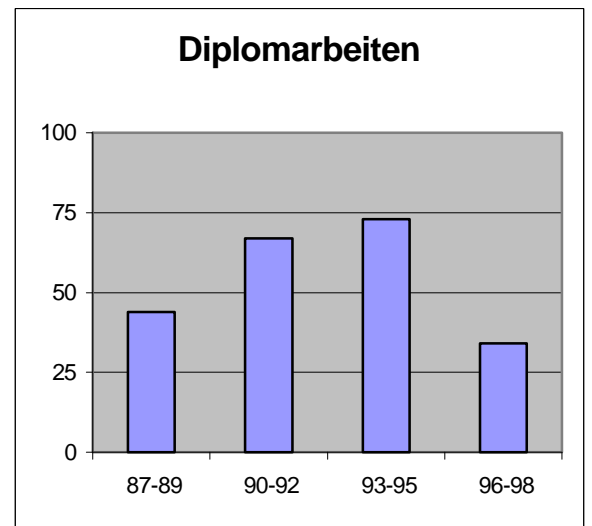
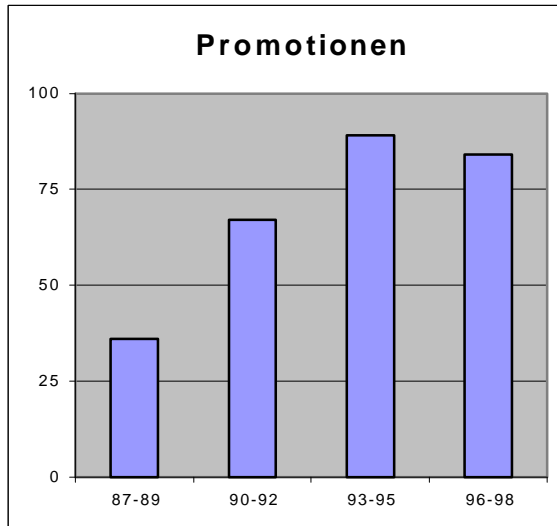
Name	Berufung an:	Teil- projekt	Zeitpunkt
Prof. Dr. Ingolf Hertel	Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg	A1	1989
Prof. Dr. Adalbert Ding	Optisches Institut, Technischen Universität Berlin	A3	1995
Prof. Dr. Bernd Brutschy	Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main	A4	1995
Prof. Dr. Wolfgang Ernst	Experimental Atomic, Molecular, and Optical Physics, Penn State University	A7	1991
Prof. Dr. Jeane Piere Wolf	Univ. Lausanne	A8	1996
PD Dr. Elmar Schreiber	Center for Ultrafast Laser Applications (CULA), Princeton University	A11	1998
PD Doz. Dr. Regina de Vivie-Riedle	Max-Planck-Institut für Quantenoptik	A11/C5	1997
Prof. Dr. Eleanor E.B. Campbell	School of Physics and Engineering Physics, Gothenburg University and Chalmers University of	A12	1997
Prof. Dr. Majed Chergui	Institut de Physique Experimentale, Faculté des sciences, Université de Lausanne	B1	1995
Prof. Dr. Gerhard Wortmann	Fachbereich Physik, Universität – Gesamthochschule Paderborn	B2	1991
Prof. Dr. Christian von Borczyskowski	Institut für Physik, TU Chemnitz	B3	1993
Prof. Dr. Jörg Wrachtrup	AG-Leiter TU Chemnitz (1993); Prof. Physik Universität Stuttgart	B3	1999
Prof. Dr. Art van der Est	Brock Univ. Canada	B3	1999
Prof. Dr. Thomas Prisner	Institut fuer Physikalische und Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main	B4	1996
Prof. Dr. Frank Willig	Hahn-Meitner-Institut, Abt. CD	B5	1995

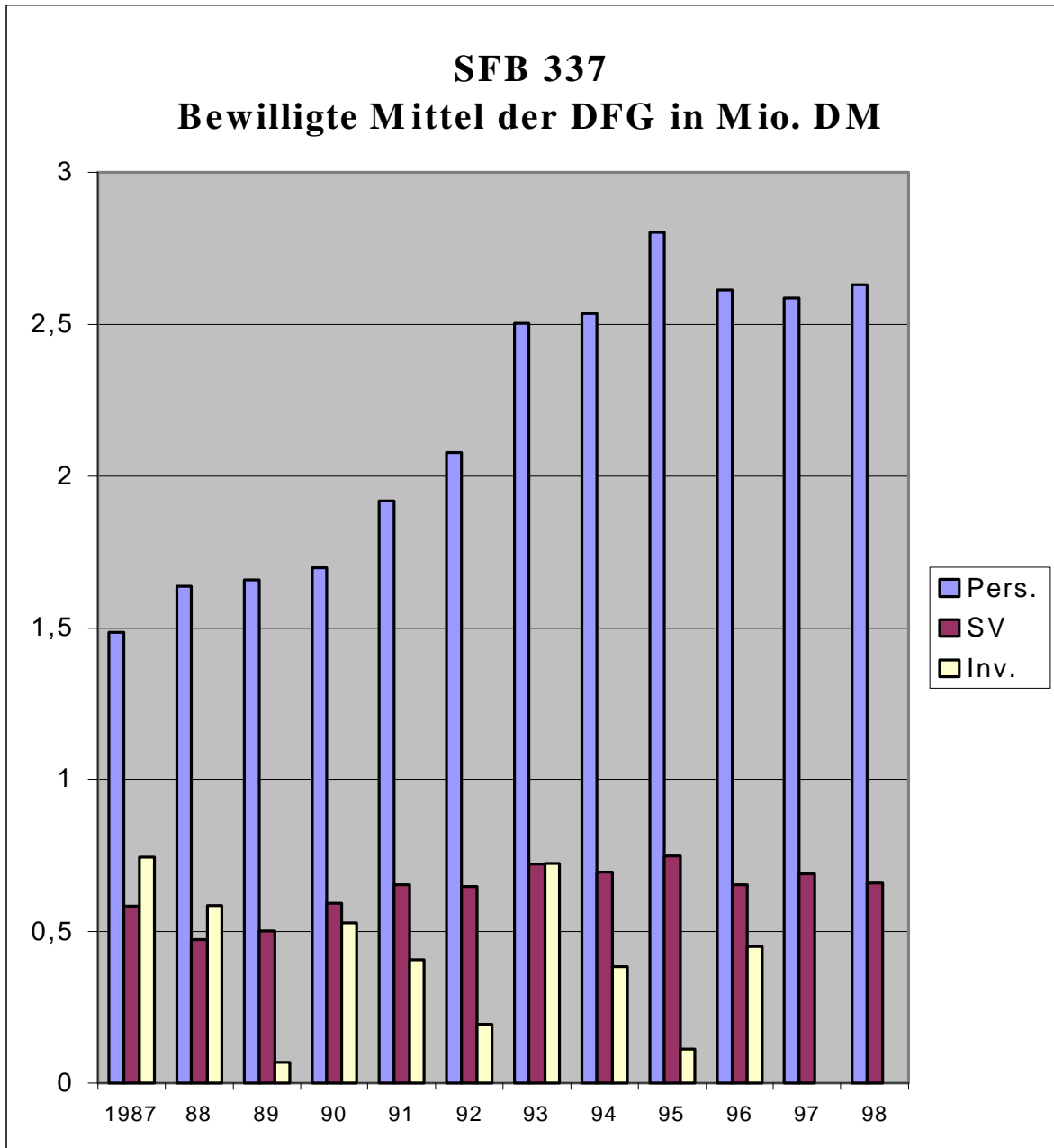
Prof. Dr. Jürgen Reif	Experimentalphysik II Materialwissenschaft, Technische Universität Cottbus	B6	1992
Prof. Dr. Michael Reichling	Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München	B6	1999
Prof. Dr. Wolfgang Rettig	Physikalische und Theoretische Chemie, Humboldt-Univ. Berlin,	B7	1995
Prof. Dr. Wolfgang Lubitz	Max-Volmer-Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie, Technischen Universität Berlin	B9	1990
PD Dr. Martin Garcia	Arg. CONICET (abgelehnt)	C1	1998
Prof. Dr. Tomanek	Michigan State Univ.	C1	1987
Dr. Dirk Hennig	Heisenbergstipendiat	C2	1999
Prof. Dr. Vlasta Bonacic Koutecky	Walther-Nernst-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin	C3	1994
PD Dr. Peter Saalfrank	Senior Lecturer, Chemistry Department Univ. College London	C5	1998

1.3.3 Überblick über die während der Laufzeit bewilligten DFG-Mittel

Jahr	Personal	Sächliche Verwaltungs- ausgaben	Investitionen	insgesamt
1987	1.484.300	581.200	743.300	2.808.800
1988	1.638.400	474.200	584.400	2.697.000
1989	1.656.000	502.000	68.000	2.226.000
1990	1.696.600	592.000	529.000	2.817.600
1991	1.916.200	652.800	408.200	2.977.200
1992	2.076.800	649.200	195.000	2.921.000
1993	2.502.700	720.300	723.000	3.946.000
1994	2.536.200	694.600	383.000	3.613.800
1995	2.801.000	747.900	112.100	3.661.000
1996	2.611.700	653.500	450.400	3.715.600
1997	2.586.000	688.800	0	3.274.800
1998	2.628.000	657.800	0	3.285.800
insges.	26.133.900	7.614.300	4.196.400	37.944.600

1.3.4 Graphiken zur Sfb- Entwicklung





Sfb 337 **Energie- und Ladungstransfer in
molekularen Aggregaten**

Abschlußbericht 1995 - 1998

A 2	Froben/Schulze/Urban	23
A 4	Baumgärtel	63
A 5	Illenberger	83
A 8	Wöste/Leisner/Vajda	105
A 9	Radloff	129
A 11	Hertel/Schulz/de Vivie-Riedle	145
A 12	Campbell	163
B 1	Schwentner	179
B 3	Stehlik/Vieth	209
B 4	Möbius	253
B 5	Willig	289
B 6	Reichling/Matthias	311
B 7	Soltwisch/Quitmann	339
B 8	Rettig	357
B 9	Kurreck	371
B11	Dähne	387
C 1	Bennemann	405
C 2	Gabriel/Bosse	431
C 3	Bonacic-Koutecky	457
C 5	Manz/de Vivie-Riedle	491
C 6	Groß	519