

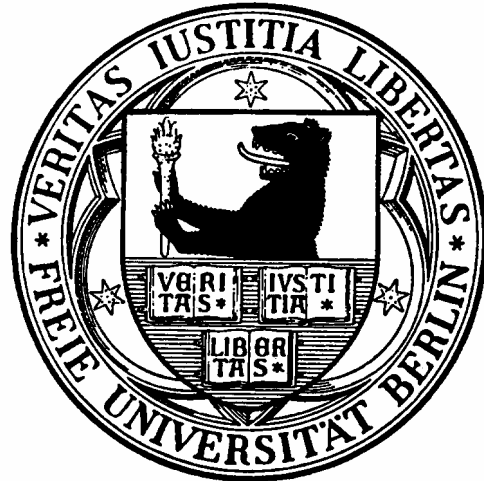
FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Sfb 450

Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen

**Arbeits- und Ergebnisbericht
2001 - 2003**

A1 Wöste/Bernhardt/Lindinger.....	13
A2 Hertel/Korn.....	55
A3 Schwentner	71
A4 Radloff/Schulz.....	105
A5 Ertl/Ekardt/Frischkorn.....	123
A6 Wolf/Hotzel	151
B1 Ernsting	179
B2 Nibbering/Elsässer	195
B3 Stehlik/Diller	213
B5 Willig.....	231
B6 Hamm	247
C1 Manz/Gerber.....	257
C2 Bonačić-Koutecký.....	303
C3 May/R. Zimmermann	329
C4 Bennemann/Garcia	359
C5 Schütte/Schmidt.....	367



FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Sfb 450

Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen

**Arbeits- und Ergebnisbericht
2001 - 2003**

Anschriften

Der Präsident der Freien Universität Berlin

**Prof. Dr. Dieter Lenzen
Kaiserswerther Str. 16-18
14195 Berlin**

Der Sprecher

**Prof. Dr. Ludger Wöste
Institut für Experimentalphysik
Freie Universität Berlin
Arnimallee 14
14195 Berlin
Tel. 030 / 838-55566**

Inhaltsverzeichnis

Vorwort 6

Berichte der Teilprojekte

A Systeme mit wenigen aktiven Freiheitsgraden

A1	Zeitkontrolle ultraschneller chemischer Abläufe in Molekülen und Aggregaten	Wöste/Bernhardt Lindinger	13
A2	Ultraschnelle Vibrationsanregung und Femtochemie an molekularen Modellsystemen in der Gasphase	Hertel/Korn	55
A3	Optimierte Wellenpakete zur Steuerung von Photoreaktionen in Edelgasmatrizen	Schwentner	71
A4	Steuerung ultraschneller photoinduzierter chemischer Elementarprozesse in freien Metall-Molekülkomplexen und Molekülclustern	Radloff/ Schulz	105
A5	Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen: Analyse und Kontrolle	Ertl/Ekardt Frischkorn	123
A6	Analyse und Steuerung photostimulierter Dissoziation und Desorption an Metallclustern auf Oberflächen	Wolf/Hotzel	151

B Komplexe Systeme

B1	Optische Breitband-Spektroskopie des „doppelten“ Protonentransfers in angeregten molekularen Systemen	Ernsting	179
B2	Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie zur ultraschnellen Dynamik von Protonen in der kondensierten Phase	Nibbering/ Elsässer	195
B3	Ultrakurzzeitdynamik von Photoreaktionen in nativer und synthetischer Proteinumgebung	Stehlik/ Diller	213
B5	Analyse und Kontrolle ultraschneller Photoreaktionen großer organischer Moleküle auf oxidischen Halbleitern	Willig	231
B6	Analyse kohärent gekoppelter Amid Zustände in Peptiden und Proteinen	Hamm	247

C Theorie

C1	Theorie zur Kontrolle chemischer Reaktionen durch ultrakurze Laserpulse	Manz/Gerber	257
C2	Theorie zur optischen Kontrolle zeitabhängiger Prozesse in Molekülen, Clustern und deren Reaktionen	Bonačić-Koutecký	303
C3	Theorie der Kontrolle ultraschneller Prozesse in offenen Molekularsystemen	May/Zimmermann	329
C4	Theorie zur Kontrolle photoinduzierter Ultrakurzzeitphänomene in kleinen Clustern und im Festkörper	Garcia/ Bennemann	359
C5	Theorie zur Dynamik und Kontrolle photoinduzierter Prozesse in großen molekularen Systemen	Schütte/Schmidt	367

VORWORT

In dem vorliegenden Bericht sind die Arbeiten und Ergebnisse der zweiten Förderperiode des Sonderforschungsbereiches „*Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen*“ (Sfb 450) dargestellt. Seit seiner Einrichtung ist es das Ziel unserer gemeinsamen Forschungsaktivitäten, in unterschiedlichen materiellen Systemen mittels ultrakurzer Laserpulse Veränderungen der Elektronen- und Kern-Konstellation zu bewirken. Die dabei ausgelösten Bewegungsabläufe sollen dann zeitlich charakterisiert und durch entsprechende Gestaltung der eingestrahlten Lichtfelder nach Möglichkeit so gelenkt werden, dass letztlich ein stabiler, detektierbarer Endzustand erreicht wird. *In der ersten Förderperiode* (Juli 1998 - Juni 2001) stand die Analyse solch photoinduzierter dynamischer Abläufe experimentell wie theoretisch im Vordergrund. Die optische Anregung des Systems erfolgte dabei zumeist mit einem möglichst kurzen Pumpimpuls, während die resultierende Veränderung der Kernkoordinaten des Systems mit einem ebenfalls möglichst kurzen, zeitlich verzögerten Probestimpuls abgefragt wurde. *In der zweiten Förderperiode* wurde durch den Einsatz komplexerer Anregungsfelder vermehrt auch das Ziel einer Steuerung realisiert. Im Experiment setzten wir dabei geeignete Modulatoren ein; komplementär dazu wurde die Theorie der optimalen Kontrolle ausgebaut. Und so kam es im Bereich kleiner, noch überschaubarer Systeme mit wenigen aktiven Freiheitsgraden zu einer sehr erfreulichen Konvergenz von Theorie und Experiment, womit ein wesentlicher Teil des Weges in Richtung komplexerer Systeme bereits geebnet ist. Auch bei den komplexeren Systemen erlauben die experimentellen Ergebnisse in enger Kooperation mit der Theorie sehr detaillierte Einblicke in die Dynamik ultraschneller photoinduzierter Reaktionen. Der Sonderforschungsbereich gliedert sich dem gemäß in die folgenden drei Projektbereiche:

- A: Systeme mit wenigen aktiven Freiheitsgraden
- B: Komplexe Systeme
- C: Theorie

Im Projektbereich A wurde ein breites Spektrum ultraschneller photochemischer Prozesse experimentell analysiert und in zunehmendem Maße einer Steuerung zugeführt. Im TP A1 wurden am Modellfall kleiner Alkaliaggregate die Steuerungsalgorithmen zur Optimierung weiterentwickelt und damit eine außerordentlich effiziente Isotopenselektion in $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ erreicht. Auch optisch induzierte Fragmentations- und Ionisationsprozesse wurden optimiert und in Kooperation mit der Theorie aufgeklärt, was ebenfalls sehr erfolgreich am System $\text{MnCp}(\text{Co})_3$ gelang. Weiterhin wurden die vorhergesagten Schwingungen beim Bindungsbruch in Na_2F nachgewiesen. Ebenso konnten mittels (reaktiver) Umladungsspektroskopie (NeNePo) wichtige Aussagen über das reaktive Verhalten von Edelmetallclustern getroffen werden. Eine isotopenselektive Steuerung der Dissoziation von HDO wird in TP A2 durch Schwingungsvoranregung verfolgt. Um die schnelle H-Dynamik zu erfassen, wurden neue Wege der Pulskompression beschritten. Es gelingt bereits, die Konversion in angeregten Zuständen zu vermessen und zu beeinflussen. Eine vorgeschaltete Elektronendynamik und ihre Ankopplung an das Kerngerüst wird an Hand der Rydberg-Zustände von C_{60} studiert und auch eine spezifische Bevorzugung von kleinen Fragmenten beobachtet. In Edelgasmatrizen (TP A3) führt die Wechselwirkung der Fragmente mit dem Käfig nach der ClF-Dissoziation zu Rekombination mit sehr schnellen Singulett-Triplett-Übergängen sowie Drehungen der Molekülachse. Die Schwingungsrelaxationsdynamik wird zur Steuerung der Anregung unterschiedlicher Dotierungen genutzt. Energiedeposition in kohärente Käfigmoden und ein Transfer von Kohärenz zu anderen elektronischen Zuständen wird für Br_2 - und I_2 -Dotierungen nachgewiesen. Für Indol in polaren Clustern aus Wasser oder Ammoniak wurden in TP A4 ultraschnelle Kinetiken beobachtet, die eine schnelle interne Konversion, anschließenden H-Transfer zum Cluster und eine Reorientierung in Verbindung mit Fragmentation beinhalten. Die Intra-Cluster Harpoon Reaktion in BaFCH_3 wurde mit Hilfe von zwei Laserpulsen im infraroten und sichtbaren Bereich untersucht. Die Dynamik der Bildung des Endprodukts wurde aufgeklärt und durch ausgewählte Schwingungsanregung gesteuert. Im TP A5 wurde für die rekombinative Wasserstoff-Desorption an Einkristallobereflächen $\text{Ru}(001)$ ein substratvermittelter elektronischer Mechanismus nachgewiesen, dessen Effizienz von der Art der koadsorbierten Atome (H oder D) abhängt. In TP A6 (nanostrukturierte Oberflächen) wurde die H_2O -Photodesorption von Silberclustern dagegen als rein phononischer Prozess identifiziert. Dort wurde außerdem die Dynamik von zwei photochemisch interessanten Systemen, nämlich solvatisierten Elektronen in Wasserschichten und nicht-thermischen Elektronen in Ru, untersucht.

Im Projektbereich B wurden komplexe Systeme untersucht, deren Strukturfluktuationen und Kopplung an die Beobachtungsgröße einen weiten Bereich umfassen. Auf der einen Seite kann man zum Beispiel Schwingungsdephasierung in reinem Wasser, Solvation eines gelösten polaren Farbstoff, oder Ladungstransfer eines Farbstoffs an TiO_2 sehen. Die linearen Spektren sind typisch breit, und die wesentlichen Koordinaten sind nur schwer zu fassen. Auf der anderen Seite sind H-verbrückte Dimere und Proteinbausteine angesiedelt. In diesem Fall ist die Struktur weniger breit verteilt und die dynamischen Koordinaten können ungefähr zugeordnet werden. Chromoproteine nehmen eine reizvolle mittlere Stellung ein. In der laufenden Förderperiode stand immer die Frage nach den wesentlichen Koordinaten, dem effektiven Potential und den äußeren Kräften im Vordergrund. Zur fs-nichtlinearen Spektroskopie wurden möglichst kurze Pulse verwendet, d.h., Kontrollexperimente wurden noch nicht durchgeführt; durch die systematisch erarbeiteten analytischen Erkenntnisse und die Modellierung sind sie jedoch absehbar geworden.

Im TP B2 wurden zum Beispiel erstmals IR Photon-Echos der O-H Streckschwingung in Wasser gemessen. Ultraschnelles Dephasing wurde auf starke Anharmonizität durch H-Brückenbindung zurückgeführt. Gekoppelte niederfrequente Moden in Essigsäure-Dimeren wurden über die OH-Schwingung kohärent angeregt und ihr Dephasing modelliert. In TP B1 wurde eine starke Photosäure Ar-OH ultraschnell in Wasser dissoziiert; die Dissoziationsdynamik wird durch dielektrische Relaxation kontrolliert. Die Solvation eines Zwitterions in Wasser zeigte erstmals ein Librations-Wellenpaket in der Solvathülle. In TP B5 wurde heterogener Elektron-Transfer von einem auf einer TiO_2 -Oberfläche fixierten Farbstoff-Donor im UHV verfolgt. Die Transferzeit hängt nur von der elektronischen Kopplung ab. Durch Variation des Abstands wurde die exponentielle Abhängigkeit zum ersten Mal experimentell eindeutig bestätigt. Im TP B6 wurde die Kopplung von Amid-Zuständen mit IR Photon-Echos eingehend untersucht. Für Trialanin konnte die Struktur, ihre Verteilung und ihre Dynamik mit bisher höchster Genauigkeit aufgeklärt werden. In einem Modellkristall für eine Peptidstruktur wurde "vibrational self-trapping" direkt beobachtet, und die beitragenden Phononen wurden identifiziert. In TP B3 wurde die *cis-trans* Isomerisierung von Retinal in Bakteriorhodopsin mit zeitaufgelöster IR-Spektroskopie verfolgt und gezeigt, dass der Prozess in 500 fs beendet ist. In Halorhodopsin wurden verschiedene Reaktionspfade im S_1 über markante IR-Banden unterschieden. Energie- und Ladungstransfer-Dynamik im Kern-Antennenkomplex des PS I wurden modelliert.

Im Projektbereich C wurde die Theorie zur Thematik des Sfb 450 vorangetrieben. Dabei wurden in enger Kooperation mit den experimentell arbeitenden Teilprojekten einerseits die den gemessenen Spektren zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen aufgeklärt, andererseits wurden neue Szenarios der Laserpulskontrolle sowie damit verbundene Phänomene der Reaktionsdynamik entworfen, und schließlich wurden neue Methoden entwickelt bzw. verknüpft.

Im TP C1 wurde gemeinsam mit TP A1 erstmals der Einfluß eines optimalen Laserpulses bei der Erzeugung intakter metallorganischer Komplex-Ionen ohne Liganden-Abspaltung aufgeklärt. Dies gelang aufgrund methodischer Fortschritte z.B. bei der ab initio Berechnung der laserinduzierten Ionisierungsprozesse sowie bei der Lösung des sog. Inversionsproblems zeitabhängiger experimenteller Spektren. Weiterhin wurden gemeinsam mit TP A3 ultraschnelle licht-induzierte Spin-flip-Prozesse sowie weitere selektive Populationsprozesse elektronischer Zustände matrix-isolierten Dihalogenens entdeckt, welche neue Szenarien kohärenter Laserkontrolle eröffnen. Die Suche nach Folgeprozessen führte zur Entdeckung neuer Edelgasverbindungen. Auch dies war mit Methodenentwicklungen (CSP, VSCF) verbunden. Schließlich wurde in Kooperation mit TP B2 ein Beitrag zur Aufklärung stationärer und zeitabhängiger IR Spektren intramolekularer Wasserstoffbrücken in kondensierter Phase geleistet. Darüber hinaus wurden erstmals hochdimensionale quantendynamische Simulationen auf ab initio Potentialen zur laser-getriebenen Protonendynamik in Doppelminimumsystemen durchgeführt. Die Kooperation mit TP A2 und TP A4 eröffnete neue Szenarien der IR + vis/UV-Laserkontrolle.

Im TP C2 wurden durch Analyse und Kontrolle ultraschneller Prozesse in Molekülen und Clustern die Bedingungen bestimmt, unter welchen einzelne Vorgänge beobachtbar sind, und dies wurde in Zusammenarbeit mit TP A1 experimentell realisiert. Beispiele dafür sind Pump-Probe Signale von Na_2F , NeNePo Spektren von Ag_2Au und optimale Kontrolle des Photoionisationsprozesses im NaK-Molekül. Weiter wurden die reaktiven Zentren und Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen von größenselektierten Edelmetall-Clustern ermittelt und experimentelle Ergebnisse über deren Reaktivität (TP A1) vollständig aufgeklärt. Damit kann eine Auswahl der Systeme getroffen werden, die für die Kontrolle der chemischen Reaktionen geeignet sind. Für die neue Strategie der optimalen Kontrolle in komplexen Systemen bei der Beteiligung von mehr als einem elektronischen Zustand wurde das Konzept des Intermediate-Target eingeführt. Dessen Existenz garantiert einen Verbindungsweg zwischen dem Ausgangszustand und dem Endziel (Target) und dadurch eine Kontrollierbarkeit z. B. von Isomerisierungsprozessen.

Im TP C3 wurde zur Lösung von Kontrollproblemen allgemein gezeigt, dass der Einfluss von Dissipation in einem gewissen Umfang durch geeignet geformte Laserpulse kompensierbar ist. Dies wurde für den photoinduzierten Elektronentransfer in einem Donator-Akzeptor-Komplex demonstriert. Auch der ultraschnelle heterogene Elektronentransfer aus Perylen (adsorbiert an der Oberfläche von TiO_2 , Kooperation mit TP B5) in das Leitungsband von TiO_2 kann durch fs-Laserpulse kontrollierbar werden, wenn der Zielzustand nicht direkt an das Leitungsband-Kontinuum koppelt. Schließlich wurde basierend auf Frequenzdomäne-Spektren und Strukturdaten ein Exzitonen-Modell für den photosynthetischen Kernantennen-Komplex PS1 aufgebaut und an gemessenen Spektren der zeitabhängigen Fluoreszenz getestet. Mit diesem Modell wurde gezeigt, dass Anregungsenergie durch Laserpulse räumlich lokalisiert werden kann.

Im TP C4 wurden Struktur-Änderungen von C_{60} – Clustern sowie von Graphit und Diamant im Verlauf von fs Laser-induzierten Ablationsprozessen systematisch analysiert. Deren Verlauf unterscheidet sich erheblich von den bisher bekannten thermischen Effekten. Auf methodischer Seite wurde eine Variationstheorie entwickelt, um optimale Kontrolle über endliche Zeitintervalle zu beschreiben. Diese Theorie ist eine nichttriviale Verallgemeinerung früherer Theorien, welche diese als Grenzfälle beschreibt. Anwendungen auf offene Zweiniveau-Systeme erlauben es, den Einfluss von Relaxationsprozessen auf die optimale Kontrolle quantitativ zu bestimmen. Zusätzlich wurden selbst entworfene quantengenetische Algorithmen auf Probleme der Nanophysik angewandt, z. B. auf die Maximierung des elektrischen Stroms durch einen Doppelquantenpunkt, auf die Erzeugung von anti-bunching in Bose-Einstein-Kondensaten, sowie auf das Problem des vollständigen Populationstransfers in Systemen mit Potential-Kreuzungen (Kooperation mit TP A1, effektiver nichtadiabatischer Landau-Zener-Prozess).

Im TP C5 wurden hierarchische Verfahren entwickelt, welche die Identifikation biomolekularer Konformationen und die Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten sowie Übergangspfaden ermöglichen. Die Anwendung quantenchemischer und quantendynamischer Verfahren auf die zeitabhängige Schwingungs-Spektroskopie von Glyzin-Dipeptid erlaubt eine Identifikation von Konformationen und eine Detektion von Übergängen zwischen diesen. Für photoinduzierte Prozesse wurden in Verbindung mit einer Floquet-Basis zusätzlich adaptive Algorithmen entworfen, welche eine effiziente Lösung der quanten-klassischen Liouville-Gleichung für vorgegebene lokale und globale Fehler liefern. Schließlich wurden die Rotationszustände zweiatomiger Moleküle in Edelgasmatrizen untersucht; sie variieren zwischen fast freier Rotation und Libration und bestimmen so die Ausbeute photochemischer Elementarreaktionen.

Das inhaltlich-strukturelle Umfeld und die personelle Situation des Sfb 450 wird nicht nur durch die Fachbereiche Physik und Physikalische Chemie der Freien Universität (FUB) und der Humboldt-Universität zu Berlin (HUB) geprägt, sondern auch durch die Beteiligung von Arbeitsgruppen des Max-Born-Institutes (MBI), des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft (FHI) und des Hahn-Meitner-Instituts (HMI). Als besonders wertvoll erachten wir dabei die sehr ergiebige Zusammenarbeit mit der Tel Aviv-University.

Der regelmäßig von uns gepflegte Austausch wird besonders während der von uns durchgeführten „Sfb-Nachmittage“ sichtbar. Die Veranstaltungen finden in zweiwöchigem Rhythmus während des Semesters statt, wechselnd zwischen den Standorten Berlin-Dahlem und -Adlershof. Die Veranstaltungen sind durchweg stets sehr gut besucht. Das Programm setzt sich jeweils zusammen aus Fachvorlesungen, Vorträgen auswärtiger Gastredner sowie Beiträgen aus den eigenen Reihen. Damit wird die thematische Entwicklung und das wissenschaftliche Niveau des Sonderforschungsbereiches sehr deutlich, und es bietet sich eine ausgezeichnete Form der Weiterbildung sowie der Information über den aktuellsten Stand der Forschung innerhalb und außerhalb des Sfb. Dieses zeigte sich auch während der zwei, im Jahre 2001 und 2003 von unserem Sfb in Berlin durchgeführten internationalen Workshops, bei denen die international renommiertesten Wissenschaftler des Forschungsgebietes weitgehend vertreten waren. Auch hier wurde die gute internationale Positionierung unseres Sfb deutlich sichtbar.

Nicht zuletzt wegen der erfolgreichen Arbeit im Sfb wurden in der vergangenen Förderperiode mehrere Teilprojektleiter erfreulicherweise an angesehene Universitäten bzw. Forschungsinstitute berufen: Prof. P. Hamm (TP B6) an die ETH Zürich, Prof. R. Diller (TP B3) an die Univ. Kaiserslautern; Prof. M. Garcia (TP C4) an die Univ. Kassel und PD Dr. St. Vajda (TP A1) an das Argonne National Laboratory. Dr. G. Korn (TP A2) sowie Dr. P. Dietrich (TP A3) nahmen Stellenangebote in der Industrie an. Der Kollege Prof. K.H. Bennemann (TP C4) wurde emeritiert. Wir hoffen jedoch, die entstandenen Lücken durch die Aufnahme neuer, den Sfb bereichernder Teilprojekte wirksam schließen zu können. Als besonders schmerzhaft, hingegen, empfinden wir den frühen Tod unseres Kollegen Prof. Walter Ekardt (†10.2.2002); sein enormes Wissen, sein Ideenreichtum und sein Engagement, die unseren Sfb ganz entscheidend mitgeprägt haben, werden uns künftig fehlen.

Berlin, Januar 2003

Ludger Wöste
Sprecher des Sonderforschungsbereichs