

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt C3

5.1.1 Titel:

Theorie der Steuerung ultraschneller Prozesse in offenen Molekularsystemen
Control of Ultrafast Processes in Open Molecular Systems

5.1.2 Fachgebiet und Arbeitsrichtung:

Theoretische Chemische Physik, Dynamik dissipativer Molekularsysteme

5.1.3 Leiter:

PD Dr. habil. Volkhard May

geb.	22.03.1954
Dienst- anschrift	Humboldt Universität zu Berlin Institut für Physik AG Photobiophysik Newtonstr. 14 12489 Berlin
Telefon	030/ 2093 4821
FAX	030/ 2093 7666
E-Mail:	may@physik.hu-berlin.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1 Bericht

Das vorliegende Projekt hat sich auf die Beschreibung photoinduzierter Dynamik in polyatomaren molekularen Systemen und möglichen Szenarien der Laserpuls-Kontrolle konzentriert. Dazu fanden wesentlich Methoden der dissipativen Quantendynamik formuliert im Rahmen der Dichtematrixmethode eine Verwendung. Von besonderem Interesse waren das Studium der Laserpuls-Kontrolle von Elektronen- und Anregungsenergie-Transfer. In den frühen Arbeiten (Förderzeitraum 7/1998 – 6/2001 und 7/2001 – 6/2004) konnte der Effekt der Dissipation (Energierelaxation und Dephasierung) auf das Kontrollergebnis quantitativ beschrieben werden:

T. Mancal and V. May, *Interrelation between Optimal Control Theory of Molecular Dynamics and Femtosecond Pulse Shaping Techniques: A Way to Characterize the Complexity of the Control Task*, Chem. Phys. Lett. 362, 407 (2002).

Die von H. Rabitz vorgeschlagene Formulierung der Theorie der Optimalen Kontrolle für Dichtematrizen erfuhr dabei hinsichtlich der korrekten Formulierung der Propagation rückwärts in der Zeit eine Ergänzung.

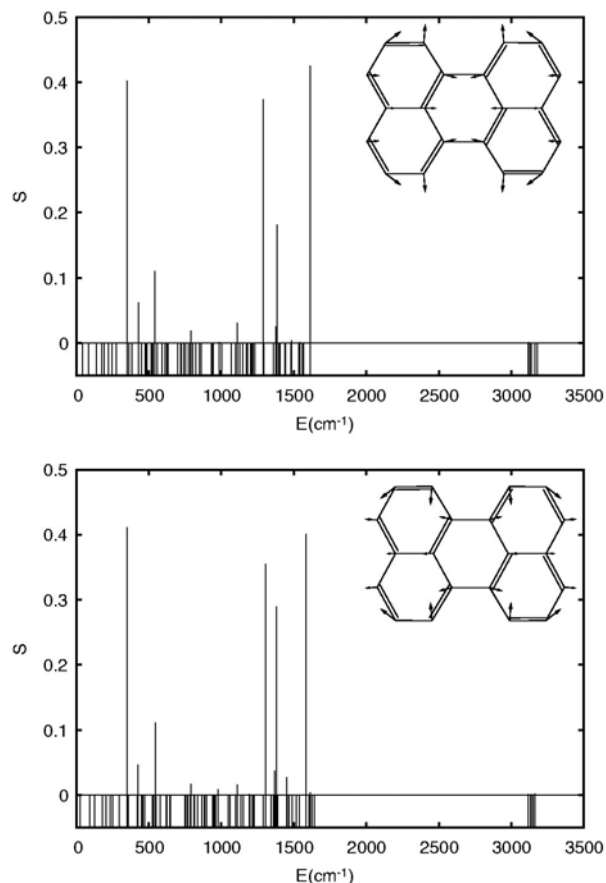


Abbildung 1. Huang-Rhys-Faktoren von Perylen über der energetischen Position der Normalschwingungen. Oberes Bild: Übergang vom S_0 - zum S_1 -Zustand, unteres Bild: Übergang vom S_1 - zum S_0 -Zustand. Die Struktur von Perylen ist versehen mit der Verschiebung der C-Atome, die den beiden Übergängen entsprechen (20-fach vergrößert).

Die Untersuchung polyatomarer Systeme konnte im dritten Förderzeitraum (7/2004 – 6/2007) durch Rechnungen abgerundet werden, die über die Beschränkung auf eine einzelne Reaktionskoordinate, die an eine dissipative Umgebung koppelt, hinausgehen. So wurden Simulationen ausgeführt, bei denen mehrere Schwingungsfreiheitsgrade des betrachteten Moleküls in ihrer Quantendynamik eine exakte Berücksichtigung erfuhren. Das ermöglichte die Nutzung der von H.-D. Meyer (Heidelberg) maßgeblich entwickelten *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH)*-Methode. Die Einbeziehung der Methode der Optimalen Kontrolle in das MCTDH-Programmpaket wurde in Zusammenarbeit mit H.-D. Meyer vorgenommen und findet sich in L. Wang, H.-D. Meyer, and V. May, *Femtosecond Laser Pulse Control of Multidimensional Vibrational Dynamics: Computational Studies on the Pyrazine Molecule*, J. Chem. Phys. 125, 014102 (2006) dargestellt.

Wichtiger Bestandteil der Projektarbeit über fast den gesamten Förderzeitraum war die Kooperation mit der von Frank Willig geleiteten experimentellen Gruppe, die das Teilprojekt B5 im Sonderforschungsbereich bildete. Aus der Zusammenarbeit sind insgesamt 10 gemeinsame

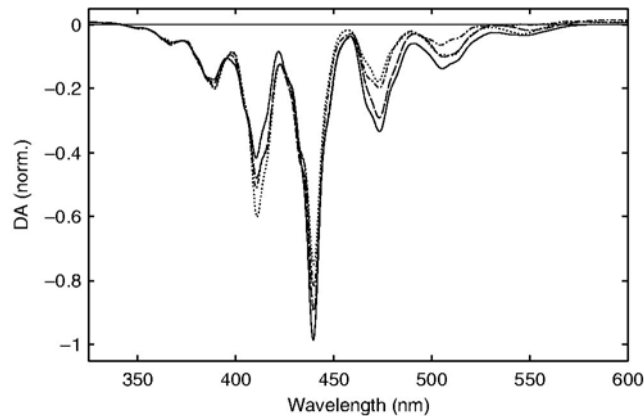


Abbildung 2. Frequenz aufgelöste transiente Absorption von Perylen (vgl. Abb. 1), beschrieben in einem Modell von vier dominanten Schwingungsmoden (Anregung bei 390 nm mit einem 50 fs Puls). Die Absorption ist dargestellt für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probedpuls: gepunktete Kurve: $t = 100$ fs, strichpunktierte Kurve: $t = 200$ fs, gestrichelte Kurve: $t = 400$ fs, ausgezogene Kurve: $t = 1$ ps.

Arbeiten hervorgegangen. Im Mittelpunkt stand die Simulation des photoinduzierten heterogenen Elektronen-Transfers aus einem Farbstoffmolekül (Perylen) in eine Halbleiteroberfläche (TiO_2). Im Gegensatz zu anderen Auffassungen in der Literatur konnte in den Rechnungen die Bedeutung von hochfrequenten intramolekularen Schwingungen (Quantenmoden) für den Transfer herausgearbeitet werden. Die Untersuchungen fanden ihren Abschluss in der Beschreibung von 2-Photonen-Photoemissions-Spektren:

D. V. Tsivlin, F. Willig, and V. May, *Two-Photon Photon Emission Spectra of Heterogeneous Electron Transfer*, Phys. Rev. B 77, 035319 (2008).

Insbesondere diese Rechnungen und die zugeordneten experimentellen Arbeiten belegen die besondere Bedeutung von Quantenmoden für den Transfer.

Die gemeinsamen Untersuchungen zum heterogenen Elektronentransfer konnten im letzten Förderzeitraum keine Fortsetzung finden. Das ist verursacht durch die Emeritierung von Prof. Frank Willig als auch durch die Umstrukturierung des ehemaligen Hahn-Meitner-Instituts, die insbesondere auch eine fachliche Neuorientierung der ehemaligen Willig-Arbeitsgruppe erforderte.

Zu erwähnen ist ebenfalls, dass über den gesamten Förderzeitraum des Sonderforschungsbereiches das Buch

V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH 2000, 2004, 2011)

erstellt und in einer zweiten und dritten Auflage verbessert und ergänzt werden konnte. Nach unserem Eindruck hat das Buch eine hervorragende Aufnahme im Kollegenkreis gefunden, was

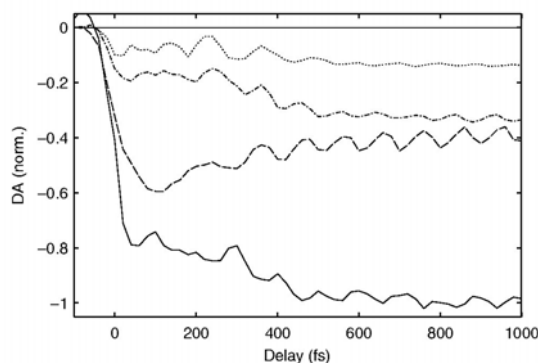


Abbildung 3. Zeitverlauf der transienten Absorption von Perylen (vgl. Abb. 2) dargestellt für verschiedene Probepuls-Wellenlängen. Gestrichelte Kurve: 410 nm, ausgezogene Kurve: 440 nm, strich-punktierte Kurve: 475 nm, punktierte Kurve: 505 nm.

insbesondere die vielfältigen Zitationen als Standardwerk zur Dichtematrixtheorie, dem Elektron-, Proton- und Exziton-Transfer in molekularen Systemen belegen. Die mehrfache Herausgabe des Buches ist auch als gewichtige Zusammenarbeit innerhalb des Sonderforschungsbereiches mit O. Kühn (Teilprojekt C1, später C9, jetzt Rostock) anzusehen.

An dieser Stelle sei auch noch darauf verwiesen, dass die im Antrag für die letzte Förderperiode 7/2007 – 6/2010 als eingereicht benannten Arbeiten alle für eine Veröffentlichung akzeptiert wurden und mittlerweile publiziert vorliegen (vgl. [TWM08,MAO07,TM07,BPM07,WWM07]).

Die Projektarbeit im letzten Förderzeitraum (7/2007 bis 6/2010) konzentrierte sich auf die Beschreibung photoinduzierter Dynamik mit einer verbesserten Erfassung der molekularen Schwingungsdynamik. Mit dem Einsatz der MCTDH-Methode und von Molekulardynamik-Simulationen wurden die modellhaften Rechnungen zu polyatomaren Systemen, die zum Beginn der Förderung im Sonderforschungsbereich im Mittelpunkt standen, wesentlich verfeinert und realistischer gestaltet. Bearbeitet wurden die transiente Absorption von gelösten Farbstoffmolekülen und die Infrarot-Absorption von zyklischen Polypeptiden. Über die ursprüngliche Planung hinausgehend konnten noch unterschiedlichste Fragestellungen zur Laserpuls-Kontrolle von Elektronen-Transfer untersucht werden.

Transiente Absorption von gelösten Farbstoffmolekülen

In der Antragstellung vom Jahre 2007 wurden diese Arbeiten als *UP1 Analyse und Steuerung von Schwingungsdynamik in gelösten Molekülen* zur Förderung vorgeschlagen. Entsprechende Untersuchungen zu gelösten Perylen-Molekülen (siehe Abb. 1) finden sich in [BPM08] publiziert. Eine Analyse der Huang-Rhys-Faktoren führte auf zwei Modelle, die auf einer Berücksichtigung von vier bzw. sechs dominanten Schwingungsmoden basieren. Über frühere Anwendungen der MCTDH-Methode hinausgehend konnte dann erstmalig die Dichtematrix-

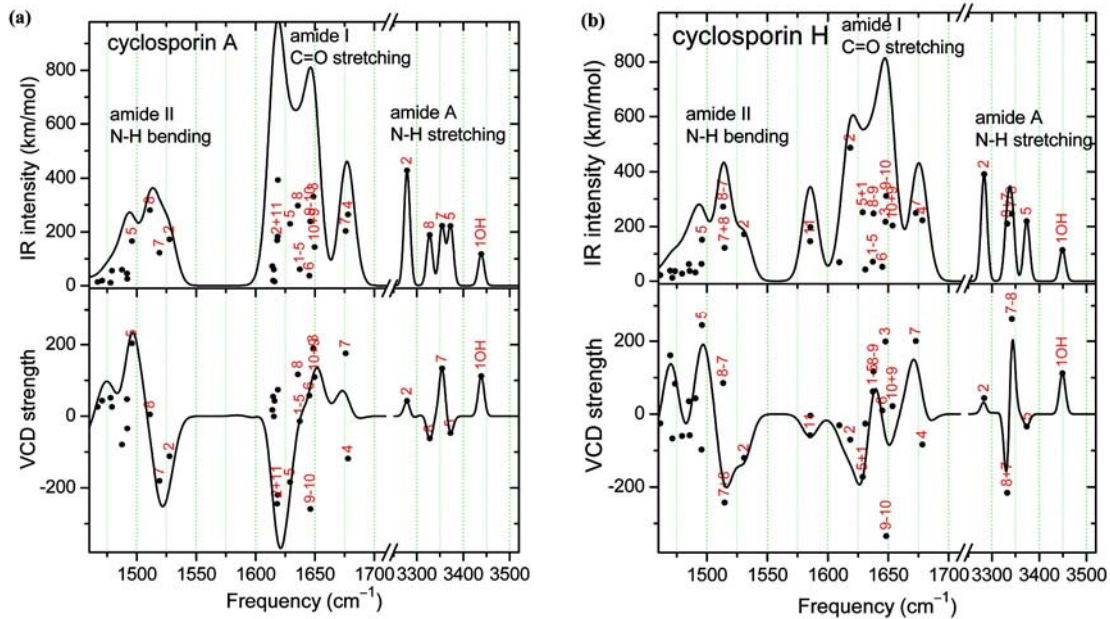


Abbildung 4. Spektren der Infrarot-Absorption (IR) und des Schwingungs-Zirkulardichroismus (VCD) von Cyclosporin A (a) und Cyclosporin H (b). Die ausgezogenen Linien kennzeichnen die berechneten Spektren (mit gaussförmiger Verbreiterung), und die entsprechenden Oszillatorstärken sind durch Punkte markiert (die angefügten Zahlen benennen die dominant beitragenden Residuen).

Variante dieses Verfahrens zum Einsatz gelangen (vgl. Abb. 2 und 3). Dieses Vorgehen war insofern wichtig, da nur so in die Spektrenberechnung fundierte Lebensdauerereffekte der Schwingungszustände und Dephasierung eingebaut werden konnten. Gesundheitliche Probleme des Bearbeiters bis hin zu einer halbjährigen Krankschreibung vom Januar bis Juni 2010 bedingten aber, dass nicht alle zu diesem Unterprojekt geplanten Untersuchungen durchgeführt bzw. veröffentlicht werden konnten. Über Teilergebnisse wurde jedoch in den Kolloquia des Sonderforschungsbereiches und im letzten Workshops im Herbst 2009 berichtet.

Infrarot-Absorption von zyklischen Polypeptiden

In Kooperation mit dem experimentellen Teilprojekt B7 (Heine) waren Untersuchungen zu dem zyklischen Polypeptid Cyclosporin A geplant. Cyclosporin A ist ein immunosuppressiv wirkendes Polypeptid mit 11 Aminogruppen. Seine Auswahl geht auf das experimentelle Teilprojekt B7 zurück und war bestimmt durch die Auffassung, in diesem Molekül die exzitonische Kopplung der Amid I-Anregungen der einzelnen Peptide wegen der nicht regulären Struktur in besonderer Ausprägung detektieren zu können (bedingt durch eine thematische Umorientierung des Teilprojektes B7 sind dort nicht die geplanten Experimente ausgeführt worden). Mit den Arbeiten sollte auch eine Beschreibung molekularer Systeme erzielt werden, die über die modellhafte Erfassung der Schwingungsbewegung in früheren Förderphasen hinausgeht

und auf eine atomare Auflösung der Kerndynamik in den Rechnungen führt. Den geplanten Experimenten im Teilprojekt B7 entsprechend wurden MD-Simulationen von Cyclosporin gelöst in Chloroform und Azetonitril ausgeführt. Kenntnisse zur Ausführung von solchen Simulationsrechnungen konnten über die DFG-Projekte Ma1356/10-1 und 2 erarbeitet werden. Ebenfalls erfolgte die Ausführung von Elektronenstruktur-Rechnungen im Rahmen von DFT-Methoden. Diese Rechnungen erwiesen sich als sehr umfangreich und beanspruchten den Bearbeiter Dr. Zheng-Wang Qu vollständig. Daher wurde entschieden, die MD-Simulationen über andere Bearbeiter außerhalb des Sonderforschungsbereiches im DFG-Projekt Ma1365/8-2 durchführen zu lassen.

So konnten Signaturen unterschiedlicher Konformationen in den Infrarot-Absorptionsspektren im Amide-II, I and A Bereich gefunden werden [QZM10,QZM10a]. Damit gelang eine sehr gute Identifizierung von Sekundärstrukturen von Cyclosporin A wie Beta-Turns, antiparallelen Beta-Faltblattstrukturen, oder umgekehrten Gamma-Turns. Die erzielte gute Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Daten belegt den Stellenwert der Untersuchungen.

Laserpuls-Kontrolle von Elektronen-Transfer

Entgegen der ursprünglichen Planung konnte zahlreiche Untersuchungen zur Laserpuls-Kontrolle von heterogenem Elektronen-Transfer und Ladungstransfer durch einzelnen Moleküle publiziert werden [WM09,WM10b,WM10a,WM10,MK08b,MK08a,MK08]. Diese sind wesentlich aus der Kooperation mit L. Wang (Beijing) und O. Kühn (Rostock) hervorgegangen.

Die Arbeit [WM09] ergänzt ältere Untersuchungen zur Laserpuls-Kontrolle von heterogenem Elektronentransfer (hier stand der Einfluss verschiedener Transfer-Pfade in dem oberflächen-adsorbierten Molekül im Mittelpunkt). Die anderen aufgezählten Arbeiten befassen sich mit der optischen Kontrolle der Strom-Spannungs (IV)-Charakteristik eines einzelnen Moleküls, wenn dieses mit zwei Nanoelektroden, über denen eine Spannung abfällt, kontaktiert ist (vgl. Abb. 5). Im Gegensatz zu Untersuchungen aus der Literatur, wurde von uns ein Ein- und Ausschalten des Stromes vorgeschlagen, welches die Besetzung von angeregten elektronischen Zuständen des Moleküls nutzt. Die Untersuchungen beziehen sich auf sequentiellen Ladungstransfer, was eine schwache oder intermediäre Molekül-Nanokontakt-Kopplung voraussetzt. Weiterhin beinhalten die Rechnungen molekulare Schwingungszustände und deren durch intermolekulare Energie-Umverteilung (IVR) verursachte endliche Lebensdauer. Die IVR-Stärke bestimmt ganz wesentlich die Effizienz des optischen Stromschaltens [MK08b, MK08a, MK08].

In [WM10] ist erstmalig in der Literatur auch der Effekt der gleichzeitigen optischen Anregung des Elektronengases in den Nanoelektroden untersucht worden. Dies allein kann schon ein

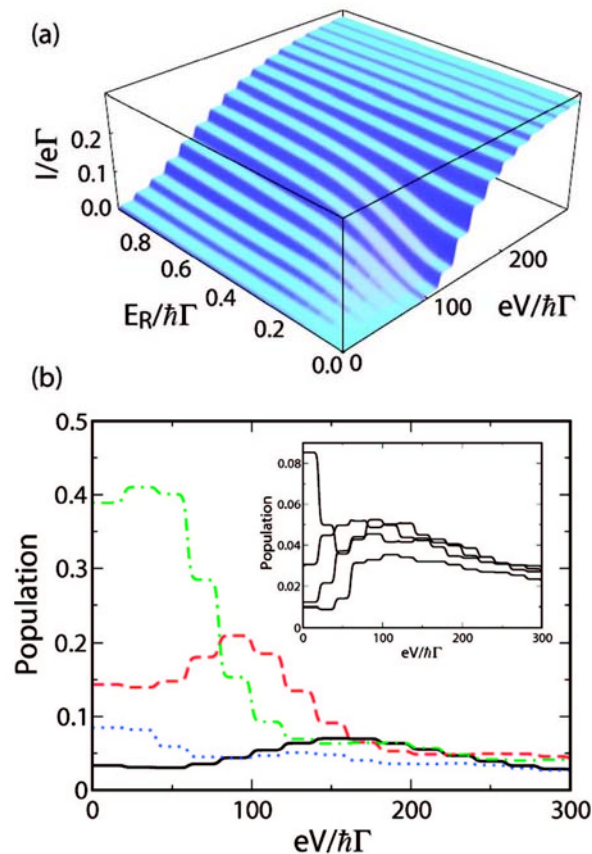


Abbildung 5. (a) Stromfluss durch ein einzelnes Molekül dargestellt über der angelegten Spannung V und der Stärke der optischen Anregung (repräsentiert durch die Rabi-Energie E_R , die proportional zur Wurzel der Anregungsintensität ist; alle Größen sind mit der Molekül-Nanoelektroden-Kopplungsfunktion renormiert). (b) Stationäre Populationen $P(0gm)$ der Schwingungszustände (m) im elektronischen Grundzustand (g) des ungeladenen Moleküls (0) bei endlicher optischer Anregung. Ausgezogene Linie: $m = 0$, gestrichelte Linie: $m = 1$, punkt-gestrichelte Linie: $m = 2$, punktierte Linie: $m = 3$ (Einsatz: $m = 4, \dots, 7$; von oben nach unten bei $V = 0$ gezählt).

optisches Schalten der IV-Charakteristik verursachen. Die Bedeutung von Nichtgleichgewichtsschwingungsverteilungen im Molekül ist in [WM10a] auch durch Stromschalten mit einer Anregung im Infraroten demonstriert worden. Haben die bisher genannten Arbeiten nur die stationäre Situation im Auge gehabt, so konzentrieren sich die Rechnungen in [WM10b] auf transiente Ströme, die in ihrer Abhängigkeit vom Ein- und Ausschalten der optischen Anregung betrachtet wurden.

5.5.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

- [WM10] *Optical Switching of Charge Transmission Through a Single Molecule: Effects of Contact Excitations and Molecule Heating*,
L. Wang and V. May, *J. Phys. Chem. C* 114, 4179 (2010).
- [WM09] *Laser Pulse Control of Bridge Mediated Heterogeneous Electron Transfer*,
L. Wang and V. May, *Chem. Phys.* 361, 1 (2009).
- [BPM08] *Frequency Dispersed Transient Absorption Spectra of Dissolved Perylen: A Case Study Using the Density Matrix Version of the MCTDH Method*,
B. Brüggemann, P. Persson, H.-D. Meyer, and V. May, Wolfgang Domcke-Festschrift, *Chem. Phys.* 347, 152 (2008).
- [LKM08] *Sequences of Ultrafast Non-Resonant Multiphoton Transitions in a Three-Electronic Level Molecule*,
J. Liebers, U. Kleinekathöfer, and V. May, Wolfgang Domcke-Festschrift, *Chem. Phys.* 347, 229 (2008).
- [MK08b] *Optical Field Control of Charge Transmission Through a Molecular Wire: I. Generalized Master Equation Description*,
V. May and O. Kühn, *Phys. Rev. B* 77, 115439 (2008).
- [MK08a] *Optical Field Control of Charge Transmission Through a Molecular Wire: II. Photo-Induced Removal of the Franck-Condon Blockade*,
V. May and O. Kühn, *Phys. Rev. B* 77, 115440 (2008).
- [MK08] *Photoinduced Removal of the Franck-Condon Blockade in Single Electron Inelastic Charge Transmission*,
V. May and O. Kühn, *Nano Lett.* 8, 1095 (2008).
- [TWM08] *Two-Photon Photon Emission Spectra of Heterogeneous Electron Transfer*,
D. V. Tsivlin, F. Willig, and V. May, *Phys. Rev. B* 77, 035319 (2008).
- [MAO07] *Ultrafast Non-Resonant Multiphoton Transitions in Polyatomic Molecules: Basics and Application in Optimal Control Theory*,
V. May, D. Ambrosek, M. Oppel, and L. Gonzales: *J. Chem. Phys.* 127, 144102 (2007).
- [TM07] *Multidimensional Wave Packet Dynamics in Polypeptides: Coupled Amide-Exciton Chain-Vibrational Motion in an alpha-Helix*,
D. Tsivlin and V. May, Jörn Manz-Festschrift, *Chem. Phys.* 338, 150 (2007).
- [BPM07] *Laser Pulse Control of Exciton Dynamics in a Biological Chromophore Complex*,
B. Brüggemann, T. Pullerits, and V. May, *J. Photochem. Photobio. A* 190, 372 (2007).
- [WWM07] *Theory of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer: Contributions of Direct Charge Transfer Excitations to the Absorbance*,
L. Wang, F. Willig, and V. May, *J. Chem. Phys.* 126, 134110 (2007).

Eingereichte Veröffentlichungen

- [QZM10] *Unambiguous Assignment of Vibrational Spectra of Cyclosporins A and H*,
Z.-W. Qu, H. Zhu, and V. May, Reinhard Schinke-Festschrift, J. Phys. Chem.
A (in press).
Einsehbar unter: <http://pubs.acs.org/journal/jpcafh> (Kategorie ASAP)
- [WM10a] *Charge Transmission Through Single Molecules: Effects of
Nonequilibrium Molecular Vibrations and Photoinduced Transitions*,
L. Wang and V. May, Peter Hänggi-Festschrift, Chem. Phys. (in press).
Einsehbar unter: <http://www.sciencedirect.com> (Kategorie Articles in Press)
- [MK10] *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems.
A Theoretical Introduction*,
V. May and O. Kühn, third, revised and enlarged edition, Wiley-VCH,
Weinheim.

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1998 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	46.0	0	0	46.0
2008	92.0	0	0	92.0
2009	92.0	0	0	92.0
2010/1	49.0	0	0	49.0
Summe	279.0	0	0	279.0

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgeltgruppe
Grundausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. May, Volkhard, PD Dr. habil.	Theor. Physik	Institut für Physik, HUB	07/2007 – 06/2010	
Ergänzungsausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	2. Brüggemann, Ben, Dr., wissenschaftl. Mitarbeiter 3. Qu, Zheng-Wang, Dr., wissenschaftl. Mitarbeiter	Theor. Physik Theor. Physik	Institut für Physik, HUB Institut für Physik, HUB	07/2007 – 06/2010 08/2007 – 06/2010	IIaO 2/3 IIaO