

- Teilprojekt C3: **Theorie der Kontrolle ultraschneller Prozesse in offenen Molekularsystemen**
- Teilprojektleiter: **Priv. Doz. Dr. habil. Volkhard May**  
Dienstanschrift: **Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik,  
Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin**
- Kommunikation: **Tel: 0049 30 202 46 739, Fax: 0049 30 238 47 63**  
**Email: [may@physik.hu-berlin.de](mailto:may@physik.hu-berlin.de)**  
**Internet: [http://www-semic.physik.hu-berlin.de/AG\\_May](http://www-semic.physik.hu-berlin.de/AG_May)**
- Forschungsgebiet und Ausrichtung: **Theoretische Chemische Physik,  
Dynamik dissipativer Molekularsysteme,**
- Keywords: **dissipative quantum dynamics, density matrix theory, laser pulse control of molecular dynamics, excited state double proton transfer, ultrafast heterogeneous electron transfer**

### **Summary of results of the years 1998 – 01**

In the present project it was intended to investigate ultrafast dynamics and its control in three molecular systems which should be analysed experimentally within the subprojects TP A3 (Schwentner/Dietrich), TP B1 (Ernsting) and TP B5 (Willig). Additionally, a more fundamental consideration concerning dissipative quantum dynamics was planned. The third subproject, which should have been supervised by Prof. M. Shapiro (Israel), was not subject of support. Moreover, within the first subproject it has not been dealt with two-atomic molecules in rare gas matrices. This was due to the fact that the corresponding experimental activity in TP A3 was not supported. And, a third PhD-position, necessary for the current project, was not provided.

The reduced availability of PhD students made the continuous treatment of the current project increasingly difficult. For this reason, the two promoted subprojects could not be worked on continuously by PhD students over the entire three-year period.

### **UP I: Control of dissipative dynamics of nuclear degrees of freedom**

(Co-operation with TP B1 Ernsting)

On the one hand the investigation was focussed on the influence of intense laser pulses on lifetimes of molecular vibrational states. In /SM98/ it could be shown that for pulses shorter than 20 fs a field-strength dependent modulation of the lifetimes occurs. In this manner it was

possible to demonstrate that the control of open quantum systems is not only influenced by the laser field in a direct way. There is also an indirect influence via a field-dependence of relaxation and dephasing rates. Moreover, retardation effects (non-Markov-effects), which occur in the propagation of reduced density matrices, could be characterised /MM00,MM01a/. Concerning the theoretical description, the interplay of these retardation effects with the explicit form of the optical excitation and the decay time of reservoir correlations turned out to be important. Numerical simulations revealed, that irregular oscillations of the vibrational-state populations together with a splitting of the vibrational wavepacket have to be considered as an unambiguous indication for non-Markovian effects /MM00,MM01a,b,c/. And, it was shown that the consideration of retardation effects becomes essential if laser pulses with a pulse length significantly shorter than the reservoir correlation times are employed (pulses in the 10 fs regime) /MM01a/.

On the other hand proton transfer in the *excited electronic state* was studied for the molecule bis(benzoxaolyl)-hydrochinon (BBXHQ), which possesses two equivalent intra-molecular hydrogen bonds. The theoretical investigations led to a model Hamiltonian with four dissipative modes – two proton coordinates and two associated collective heavy atom coordinates (one for each proton coordinate) /WEM01/. Starting from local excitations of the two symmetric chromophore parts of the BBXHQ molecule (characterised by a single hydrogen bond, respectively) the first excited electronic state results as a mixture of these local excitations. Dissipation has been introduced by a coupling to further modes which form a thermal reservoir. Frequency domain spectra as well as the corresponding wave packet dynamics of the correlated two-proton state were successfully simulated /WME01/.

## UP II: Control of electron transfer reactions

(Co-operation with TP B5 Willig).

This work is closely related to the subproject TP B5 which investigates the ultrafast photoinduced heterogeneous electron transfer reaction from perylen being adsorbed to the surface of the semiconductor  $TiO_2$ . A reference model to describe this type of ultrafast electron transfer is characterised by an electronic ground state ( $S_0$ ) as well as an excited state ( $S_1$ ) of the perylen molecule and a continuum of states which correspond to the perylen cation on the one hand and the electron transferred into the conduction band of  $TiO_2$  on the other

hand /RWM00/. All states have been formulated with the incorporation of a single vibrational coordinate of the perylen molecule. Within this model it was possible to predict how the shape of the vibronic wave packet in the perylen molecule and the electronic wave packet in the conduction band of  $TiO_2$  can be influenced by the exciting laser pulse. The specific shape of the corresponding electronic wave packet immediately reflects the vibronic spectrum of all vibrational modes of perylen taking part in the electron transfer reaction. The influence of various molecular parameters on the decay of the excited ( $S_1$ )-state of perylen has been investigated in detail in /RWM01/. The experimentally observed decay time of 80 fs was well reproduced by a coupling to the quasi-continuum of band-states.

The system is particularly suited to control the motion of the electron via the states of an extended system with bridging molecules between the perylen molecule and the semiconductor surface by fs laser pulses. Simulations of this controlled electron transfer reaction have been performed in /MM01d/. (In these calculations the fact that one has a continuum of acceptor states has been neglected for the time being.) In particular, it was possible to demonstrate the guidance of the electron into selected final states as well as the controlled localisation into states of the molecular bridge.

Furthermore, it should not be left unmentioned that within the first promoted period of the Sfb the textbook *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A Theoretical Introduction* /MK99/ has been written.

### **Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1998 – 2001**

Im vorliegenden Teilprojekt war geplant, die ultraschnelle Dynamik und ihre Kontrolle in drei Systemen, die experimentell in dem TP A3 (Schwentner/Dietrich), dem TP B1 (Ernsting) und dem TP B5 (Willig) bearbeitet werden sollten, zu untersuchen. Weiterhin waren aber auch grundsätzliche Betrachtungen zur dissipativen Quantendynamik vorgesehen. Ein weiteres Unterprojekt, welches von Prof. M. Shapiro (Israel) geleitet werden sollte, erfuhr keine Förderung. Außerdem erfolgte im ersten Unterprojekt keine Bearbeitung von zweiatomigen Molekülen in Edelgasmatrizen, da das entsprechende experimentelle Unterprojekt des TP A3 nicht bewilligt wurde. Auch wurde für das vorliegende Projekt nicht die Bereitstellung der nötigen dritten Doktorandenstelle vorgenommen.

Erschwerend machte sich bei der Projektbearbeitung auch die stark reduzierte Verfügbarkeit von Doktoranden bemerkbar. Daher konnten beide geförderten Unterprojekte nicht kontinuierlich über den gesamten Dreijahres-Zeitraum von Doktoranden bearbeitet werden.

### UP 1: Kontrolle dissipativer Dynamik von Kernfreiheitsgraden

(Kooperation mit TP B1 Ernsting)

Die Untersuchungen konzentrierten sich zum einen darauf, wie intensive Laser-Pulse die Lebensdauer von molekularen Schwingungszuständen beeinflussen. So konnte in /SM98/ gezeigt werden, daß für Pulse mit einer Länge unter 20 fs eine Feldstärke-abhängige Modulation der Lebensdauern auftritt. Damit wurde demonstriert, daß für die Kontrolle offener Quantensysteme neben dem direkten Feldeinfluß von Laser-Pulsen, auch eine indirekte Wirkung über Relaxations- und Dephasierungsraten zu berücksichtigen ist. Weiterhin erfolgte eine Charakterisierung von Retardierungs-Effekten (Nicht-Markov-Effekten), wie sie bei der Propagation von Dichtematrizen auftreten, wenn diese in ihrer Definition auf aktive Freiheitsgrade beschränkt werden /MM00,MM01a/. Als wichtig für die Beschreibung stellte sich das Zusammenspiel dieser Effekte mit der Form der optischen Anregung und der Zerfallszeit von Reservoir-Korrelationen heraus. Numerische Simulationen ermöglichten es, irreguläre Oszillationen der Schwingungszustands-Populationen und Aufspaltungen des Schwingungs-Wellenpaketes als eindeutige Hinweise auf Nicht-Markov-Effekte herauszuarbeiten /MM00,MM01a,b,c/. Auch zeigte sich, daß eine Berücksichtigung erst wesentlich wird für Pulse, die deutlich kürzer als die Reservoir-Korrelationszeiten sind (Pulse im 10 fs-Bereich) /MM01a/.

In einem zweiten Teil der Bearbeitung des Unterprojektes wurde der Protontransfer im *angeregten elektronische Zustand* für das Molekül Bis(benzoxaolyl)-hydrochinon (BBXHQ), welches zwei äquivalente intramolekulare Wasserstoff-Brücken besitzt, studiert. Die theoretischen Untersuchungen führten auf einen Modell-Hamiltonoperator, der vier dissipative Moden - die beiden Proton-Koordinaten und je eine kollektive Schweratomkoordinate - enthält /WEM01/. Ausgehend von den lokalen Anregungen der beiden symmetrischen Teilchromophore von BBXHQ (charakterisiert durch je eine einzelne Wasserstoff-Brückenbindung) resultiert der erste elektronisch angeregte Zustand infolge statischer Kopplung als Mischung dieser lokalen Anregungen. Dissipation wurde durch Ankopplung an weitere Moden, die ein thermisches Reservoir bilden, eingeführt.

Hochaufgelöste Spektren in der Frequenzdomäne [1] und die Wellenpaket-Dynamik des korrelierten 2-Protonzustandes konnten so erfolgreich simuliert werden /WME01/.

### UP 2: Kontrolle von Elektronentransfer-Reaktionen

(Kooperation mit TP B5 Willig)

Die Arbeiten orientierten sich an der im TP B5 untersuchten ultraschnellen photoinduzierten heterogenen Elektrontransfer-Reaktion aus Perylen, welches an der Oberfläche des Halbleiters  $TiO_2$  adsorbiert vorliegt. Das dafür formulierte theoretische Referenz-Modell ist charakterisiert durch einen Grundzustand ( $S_0$ ), einen angeregten Zustand ( $S_1$ ) des Perylens, sowie durch ein Kontinuum von Zuständen, welche dem Perylen-Kation und dem in einen Leitungsband-Zustand von  $TiO_2$  transferierten Elektron entsprechen /RWM00/. Alle Zustände sind unter Einbeziehung einer Schwingungskordinate des Perylens formuliert. In diesem Modell konnten Voraussagen getroffen werden, wie die Form des vibronischen Wellenpaketes im Perylen als auch des elektronischen Wellenpaketes im Leitungsband von  $TiO_2$  vom anregenden Laserpuls beeinflusst wird. Die konkrete Form des zugehörigen elektronischen Wellenpaketes spiegelt dabei unmittelbar das Schwingungsspektrum der am Elektronentransfer beteiligten Schwingungsmoden von Perylen wider. Der Einfluß verschiedener Molekülparameter auf den Zerfall des angeregten Perylen  $S_1$ -Zustandes ist detailliert in /RWM01/ untersucht worden. Die im Experiment beobachtete Zerfallszeit von 80 fs konnte durch die Ankopplung an das Quasikontinuum der Bandzustände gut reproduziert werden.

Das vorliegende System ist besonders geeignet, die Bewegung des Elektrons über die Zustände eines erweiterten Systems mit Brückenmolekülen zwischen dem Perylen und der Oberfläche durch fs-Laser-Pulse zu steuern. Rechnungen zu einer solchen Laserpuls-Kontrolle des Elektronentransfers wurden durchgeführt, wobei zunächst der Umstand, daß ein Kontinuum von Akzeptorzuständen vorliegt, vernachlässigt wurde /MM01d/. Die Führung des Elektrons in ausgewählte Endzustände und die Lokalisierung in Zustände der molekularen Brücke konnten demonstriert werden.

Zu verweisen ist auch darauf, daß im Verlauf der ersten Förderperiode des Sfb das Lehrbuch *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A Theoretical Introduction* /MK99/ verfaßt wurde.

## Einzelberichte aus dem Berichtszeitraum (1. 7. 1998 - 30. 6. 2001)

### **Kenntnisstand bei der Antragsstellung 1997 und Ausgangsfragestellung**

Bereits zum Zeitpunkt der Antragsstellung fanden sich in der Literatur viele Arbeiten, in denen der Feldeinfluß und die Bedeutung von Retardierungs-Effekten auf die Dynamik offener Quantensystemen beschrieben wurden (siehe etwa [2,3,4]). Allerdings hatte man ein molekulares System, in dem Potentialflächen durch optische Übergänge verbunden sind, und in denen Schwingungsrelaxation auftritt, noch nicht untersucht. Die grundsätzliche Charakterisierung der genannten Effekte über die Ausführung von Simulationsrechnungen war daher geboten und erwies sich auch als wesentlich für die weitergehende Arbeit im vorliegenden Teilprojekt.

Ähnlich stellte sich zu Projektbeginn die Situation auf dem Gebiet dar, welches sich mit dem Entwurf und der Simulation von Kontroll Szenarien beschäftigt. So existierte schon seit dem Ende der 80er Jahre die Methode der *Optimalen Kontrolle* [5]. In [6] ist ihre Verallgemeinerung auf gemischte Zustände beschrieben worden. Aber erst in [7] wurde eine Technik vorgeschlagen, die mit dem Iterationsschema aus [8] eine Übertragung dieser Methode auf offene (dissipative) Quantensysteme erlaubt. Da zuvor mit der Methode der Optimalen Kontrolle noch nicht gearbeitet wurde, bestand die vordringliche Aufgabe, sich diese Technik für die Projektbearbeitung anzueignen.

Hinsichtlich der nötigen Modellbildungen für die Beschreibung des Protontransfers im UP 1 und des Elektronentransfers im UP 2 existierten zu Förderungsbeginn nur grobe Vorstellungen. Insbesondere zur Wellenpaket-Dynamik des Doppel-Protontransfers konnte man sich nur auf die Arbeiten [9] beziehen, in denen eine quantenmechanische Behandlung der Proton-Bewegung unter Einbeziehung von nichtadiabatischen Übergängen (beschrieben mit der *surface hopping*-Methode nach Tully) in Kombination mit einer MD-Simulation der restlichen Freiheitsgrade vorgenommen wurde. Ältere Arbeiten gingen dagegen von der Behandlung des Doppel-Protontransfers über eine einzelne Reaktionskoordinate aus (z.B. [10,11]). (Die Verwendung semiklassischer Methoden für die einheitliche Beschreibung aller Freiheitsgrade wurden kürzlich vorgestellt [12].) Die Verbindung zwischen der Beschreibung des Doppel-Protontransfers im angeregten elektronischen Zustand und einer

Berechnungen transienter optischer Spektren war in der Literatur überhaupt noch nicht hergestellt.

Für den im UP 2 untersuchten heterogenen Elektronentransfer in ein Kontinuum von Leitungsband-Zuständen stellte sich die Situation ähnlich dar. Zwar hat die theoretische Beschreibung des ultraschnellen *intramolekularen* Elektronentransfers im letzten Jahrzehnt ein hohes Niveau erreicht [13,14,15,MK99], jedoch sind im Falle der Simulation von heterogenen Elektronentransfer-Reaktionen noch Betrachtungen üblich, die etwa auf der Landau-Zener-Theorie basieren [16]. Für die Projektbearbeitung war daher von besonderer Bedeutung zu überprüfen, ob die bereits vor der Antragsstellung entwickelte Idee eines Quasikontinuums von Potentialflächen ein tragfähiges Konzept für die Simulation ultraschneller Wellenpaketdynamik darstellt.

### **Angewandte Methoden**

Wie im Erstantrag ausführlich erläutert sollte sich das vorliegende Teilprojekt mit komplexen molekularen Systemen beschäftigen und deren photoinduzierte Dynamik mit Methoden der dissipativen Quantendynamik beschreiben. Somit stand die Berechnung (Propagation) von entsprechend definierten Dichtematrizen im Mittelpunkt. Den Ausgangspunkt dafür sollte die Entwicklung von zu dem jeweiligen molekularen System passenden Modell-Hamiltonoperatoren bilden. Deren Parameter waren durch (nicht selbst ausgeführte) quantenchemische Rechnungen und durch den Vergleich mit dem Experiment festzulegen.

Die methodischen Untersuchungen konzentrierten sich auf den Einfluß von intensiven Laser-Pulsen und Retardierungs-Effekten auf die Dissipation molekularer Anregungsenergie. Die im Erstantrag in Aussicht gestellte Bereitstellung von Pfadintegral-Methoden wurde sowohl aus personellen als auch aus inhaltlichen Gründen nicht durchgeführt. Auch zeigte sich bei den bisherigen Untersuchungen nicht der Bedarf, über die Berechnung der Dichtematrix - basierend auf der Quanten-Master-Gleichung - hinauszugehen. Ebenfalls bestand nicht das Erfordernis, den auf der Benutzung einer nichtlinearen Quanten-Master-Gleichung basierenden Zugang auszubauen.

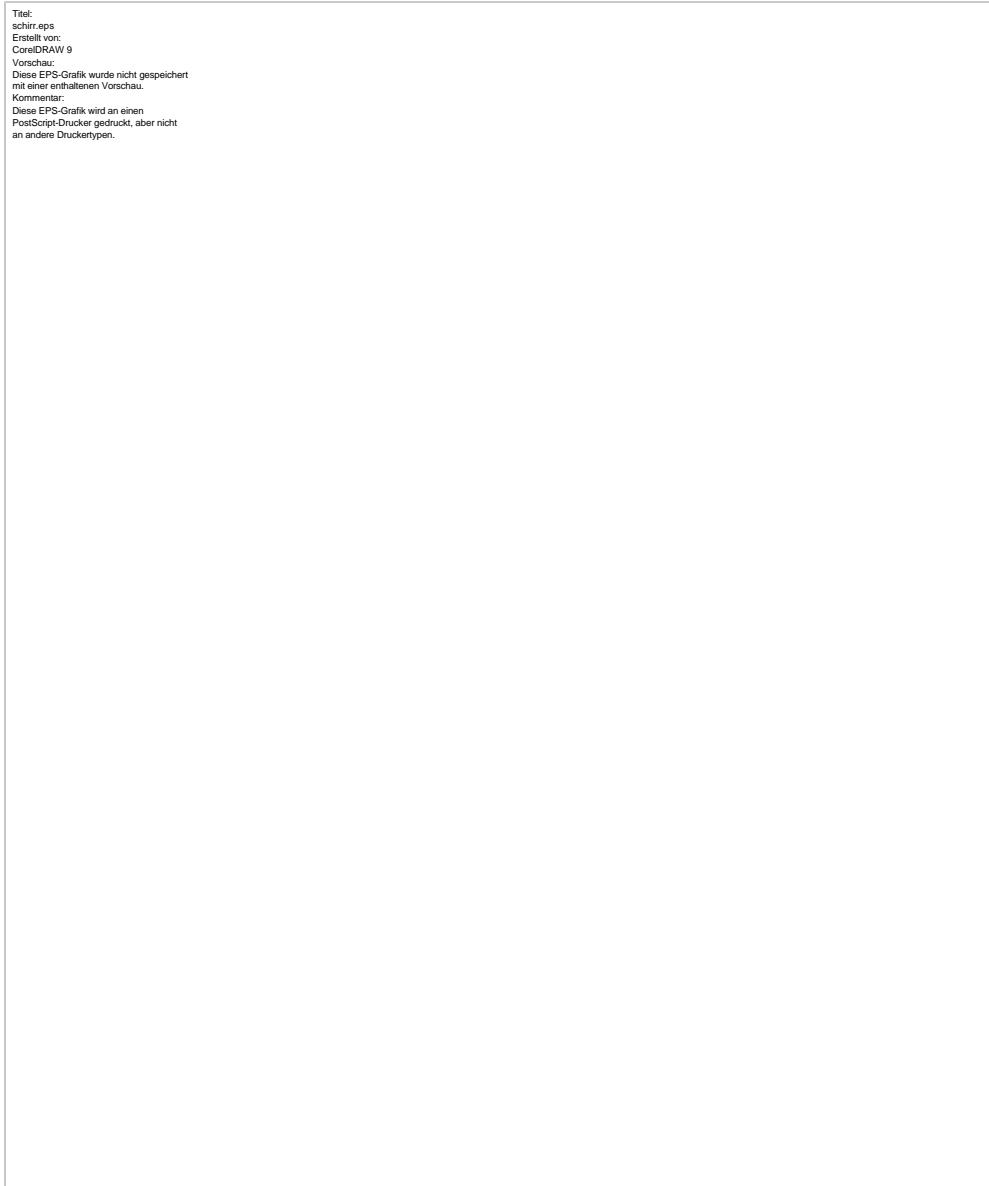


Abbildung 1: Modulation der Schwingungsrelaxation (der inversen Lebensdauern) durch einen ultrakurzen intensiven Laser-Puls, welcher den Übergang vom elektronischen Grundzustand eines molekularen Systems (g) in einen angeregten Zustand (f) treibt /SM98/. Oberer Teil: Inverse Lebensdauer verschiedener Schwingungszustände (mit der Quantenzahl M) des angeregten elektronischen Zustandes und des Grundzustandes (Pulslänge 5 fs, Reservoir-Korrelationszeit 100 fs), unterer Teil: Abhängigkeit der Schwingungsrelaxation (inverse Lebensdauer) des ersten angeregten Schwingungszustandes vom angeregten elektronischen Zustand und vom Grundzustand von der Pulslänge

UP 1:

In einer ersten Bearbeitungsphase erfolgte die Untersuchung des Laser-Pulseinflusses auf die Dissipation von molekularer Anregungsenergie. Diese Fragestellung ist in der Literatur intensiv für monochromatische Felder und das sogenannte Spin-Boson-Problem untersucht



worden (zum Überblick siehe [2,4]). Davon ausgehend kann man den Feldeinfluss auf die Dissipation wie folgt erläutern. Bei genügend starken Feldern findet eine intensitätsabhängige Verschiebung der molekularen Niveaus und damit der zugehörigen Übergangsfrequenzen statt (was unmittelbar deutlich wird bei Benutzung der Floquet-Darstellung). Andererseits legt der Wert der Übergangsfrequenzen - etwa zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus - die Stärke der Energiedissipation fest. Liegt die Übergangsfrequenz in einem Bereich, in dem die Spektraldichte der Reservoirmoden groß ist, so wird effizient Energie dissipiert. Im anderen Fall ist die Energiedissipation reduziert. Werden nun feldstärkeabhängig die Übergangsfrequenzen verschoben, so wird feldstärkeabhängig die Dissipation modifiziert. Dieses für eine cw-Anregung zutreffende und in der Frequenzdomäne gültige Bild ist in /SM98/ in eine Beschreibung in der Zeitdomäne überführt worden. Der Laser-Puls-Einfluss konnte dabei durch Einführung eines zugehörigen S-Operators im Redfield-Tensor und der numerischen Bestimmung seiner Matrixelemente erfaßt werden. Dieses Vorgehen ermöglichte es, die Laser-Puls-Modulation der Schwingungszustands-Lebensdauern bis zu eine 5-fs-Zeitskala herunter zu studieren (Abb. 1).

Weiterhin erfolgte die Untersuchung von Retardierungs-Effekten (Nicht-Markov-Effekten) bei der Propagation von Dichtematrizen /MM00,MM01a,b,c/. Bekanntlich enthält die Bewegungsgleichung der (reduzierten) Dichtematrix zeitlich nichtlokale Terme, die die retardierte Ankopplung an das Reservoir beschreiben. Für optische Anregungen in einem Zeitbereich unter 100 fs ist die Zustandspräparation nicht mehr langsam im Vergleich zu typischen Reservoir-Korrelationszeiten. Es wird wichtig, das Zusammenspiel von Anregung und retardierter Energiedissipation zu verfolgen (Abb. 2). Zur Erfassung der zeitlichen Nichtlokalität in der Dichtematrixgleichung wurde eine Methode benutzt, die auf der Entwicklung nach Laguerre-Polynomen basiert. Der Vorteil dieser Polynome ist offensichtlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß ein Konvolutions-Integral von zwei Polynomen auf eine zeitlich lokale Summe von Polynomen führt. Entsprechend erhält man bei Entwicklung des, die Dissipation regelnden Gedächtniskernes in der Dichtematrixgleichung als auch der Dichtematrix selbst einen zeitlich lokalen Term. In ähnlicher Weise kann die Zeitableitung der Dichtematrix nach Entwicklung in Laguerre Polynome durch eine Summe von Laguerre-Polynomen ersetzt werden. Insgesamt geht die

Titel:  
jcp\_fig\_03\_f.eps  
Erstellt von:  
manca@erich with xmgr  
Vorschau:  
Diese EPS-Grafik wurde nicht gespeichert  
mit einer enthaltenen Vorschau.  
Kommentar:  
Diese EPS-Grafik wird an einen  
PostScript-Drucker gedruckt, aber nicht  
an andere Druckertypen.

Abbildung 2: Nicht-Markov-Verhalten nach ultraschneller optischer Anregung in den elektronisch angeregten Zustand eines molekularen Systems /MM01a/. Dargestellt ist die Besetzung des zweiten angeregten Schwingungszustandes in Abhängigkeit von der Länge des anregenden Laser-Pulses (Reservoirkorrelations 30 fs, gestrichelte Kurve: Markov-Fall).

Nicht-Markovsche Dichtematrixgleichung in einen Satz von algebraischen Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten über. Der zu erfassende Zeitbereich legt dabei die Zahl der für die Entwicklung zu verwendenden Laguerre-Polynome fest. Ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß für ihre Benutzung keine Annahmen über die Form der Korrelationsfunktion erforderlich sind (im Gegensatz zu [17], wo eine Faktorisierung benutzt wurde). Eine Verallgemeinerung des Zuganges aus [17], welcher auf der Ersetzung der

zeitlichen Nichtlokalität durch Einführung von zusätzlichen Bewegungsgleichungen für Hilfsfunktionen basiert, konnte in /MM01c/ vorgeschlagen werden. In /MM00,01a,c/ wurden auch analytische Lösungen der Nicht-Markovschen Dichtematrixgleichungen angegeben.

Neben diesen mehr methodisch ausgerichteten Fragestellungen wurde der Protontransfer für das Molekül Bis(benzoxaolyl)-hydrochinon (BBXHQ) untersucht. Diese Verbindung besitzt zwei äquivalente intramolekulare Wasserstoff-Brücken. Optische Anregung führt zwar nur zur Verlagerung *eines* der beiden aktiven H-Atome. Der angeregte Zustand stellt sich jedoch als quantenmechanische Überlagerung der beiden Zustände dar, bei denen sich ein Proton im angeregten elektronischen Zustand und das andere im Grundzustand bewegt. Die frequenzauflösende optische Spektroskopie des isolierten Moleküls (im kalten Düsenstrahl) ist durch blaue und rote Fluoreszenz charakterisiert, die dem angeregten Enol- und Keto-Zustand entsprechen. Die fs-Spektroskopie von BBXHQ in schwach polarer Umgebung wurde im TP B1 geklärt und für die Enol-Keto Umlagerung eine Reaktionszeit von 125 fs bestimmt.

Bei der Bearbeitung dieses Systems stellte sich zunächst die Frage nach einem adäquaten Zugang. Die Entscheidung fiel auf die Konstruktion eines Modell-Hamiltonoperators, dessen Parameter aus den Jet-Spektren und aus quantenchemisch berechneten Molekülgeometrien gewonnen wurden. Die Basis der dynamischen Rechnungen bildet ein Modell von vier dissipativen Moden - die beiden Proton-Koordinaten und je eine kollektive Schweratomkoordinate. Da die Protonzustände mit mehr als 2000 Wellenzahlen voneinander getrennt liegen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Proton-Bewegung über eine zweite Born-Oppenheimer-Näherung zu beschreiben. Im vorliegenden Zugang, der einfache oszillator-artige diabatische Zustände benutzt, kann auch der Nichtadiabatizitäts-Operator exakt erfaßt werden /WEM01/. Dissipation wurde durch Ankopplung an weitere Moden, die ein thermisches Reservoir bilden, eingeführt.

Die Propagation von Dichtematrizen zur Beschreibung der Proton-Bewegung besitzt folgenden methodischen Vorteil. Die berechnete Zeitabhängigkeit erlaubt einerseits die direkte Simulation von Femtosekunden-Spektren. Andererseits können über eine zeitabhängige Formulierung von Frequenzdomäne-Spektren diese ebenfalls aus der Propagation der Dichtematrix gewonnen werden. Im einfachsten Fall gelingt das ausschließlich mit der elektronisch nichtdiagonalen Dichtematrix (elektronische Kohärenz),

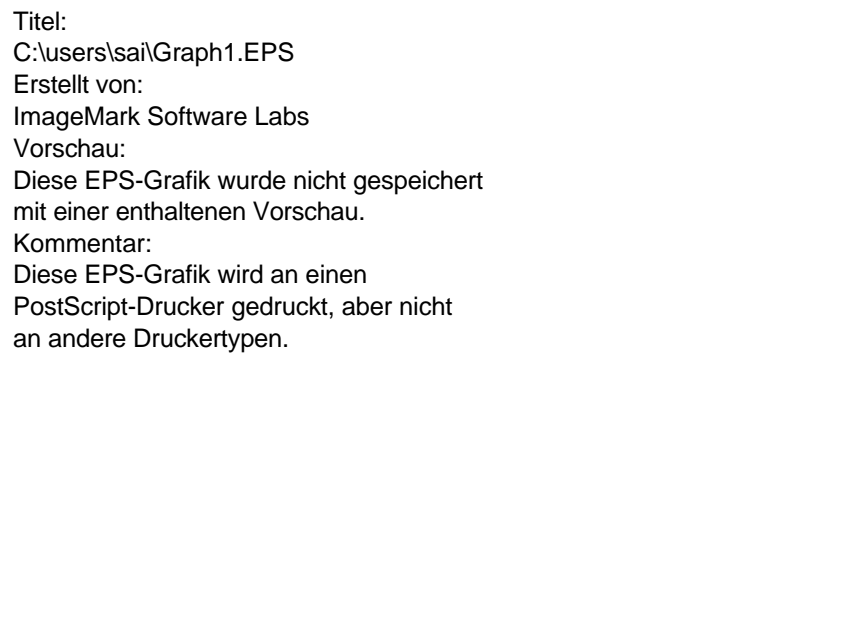


Abbildung 3: Population der Schwingungszustände im Perylen-Kation nach einer impulsiven Anregung und im Zuge des Elektronentransfers in die Leitungsbandzustände von  $TiO_2$  /RWM00/.

über die primär die lineare optische Absorption bestimmt wird. Bei ständiger Normierung dieser Dichtematrix im Verlauf der zeitlichen Propagation kann ihr Betragsquadrat aber auch zur Charakterisierung der (dissipativen) Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand nach impulsiver Anregung dienen (in Anlehnung an die Monte Carlo Wellenfunktions Methode bei Wegfall von Quantensprüngen, z.B /LM00/).

#### UP II:

Die durchgeführten Arbeiten hatten zum Ziel, den im TP B5 untersuchten Ultrakurzzeit-Elektrontransfer aus Perylen in das  $TiO_2$ -Leitungsband zu verstehen und zu simulieren. Dafür wurde ein theoretisches Modell formuliert /RWM00,RWM01/, welches als Referenzmodell für alle zukünftigen Untersuchungen anzusehen ist. Es beinhaltet die Berücksichtigung eines Grundzustandes ( $S_0$ ) und einen angeregten Zustandes ( $S_1$ ) des Perylens sowie ein Kontinuum von Zuständen, die dem Perylen-Kation und dem in einem Leitungsband-Zustand von  $TiO_2$  transferierten Elektron entsprechen. Alle Zustände sind unter Einbeziehung einer Schwingungskordinate des Perylens formuliert. Zur Simulation der Dynamik wird die zugehörige zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst, wobei der Prozeß der optischen Anregung von Perylen eine explizite Berücksichtigung erfährt. Damit konnten Details des auf

einer 100 fs-Zeitskala ablaufenden Elektronentransfer von Perylen in die  $TiO_2$ -Oberfläche beschrieben werden (Abb. 3). Eine Beschränkung auf den 100 fs-Zeitbereich erlaubte es, auf die Einbeziehung von Dissipation zu verzichten.

Da das betrachtete System Elektronentransfer auf einer sub-ps-Zeitskala zeigt, stellt es ein ideales Modellsystem zur Untersuchung des ultraschnellen Elektronentransfers bei Beteiligung von nicht thermalisierten Schwingungsmoden dar. Dieser Umstand und die kurze Transferzeit lassen das System außerdem als besonders geeignet erscheinen, die Bewegung des Elektrons über die Zustände des Donator-Akzeptorkomplexes durch Laser-Pulse zu steuern. Über die Anregung des Perylen-Moleküls löst der Laserpuls einmal den Transfer aus, um dann weiterhin das Elektron und das zugehörige Schwingungswellenpaket in einen gewünschten Zielzustand zu führen. In einem vereinfachten Modell, welches nicht das Kontinuum von Akzeptorzuständen berücksichtigt, wurde diese Laser-Puls-Kontrolle simuliert /MM01d/. Basierend auf der Methode der *Optimalen Kontrolle* nach Rabitz [5] und unter Benutzung des in [8] vorgeschlagenen Iterationsschemas konnten verschiedene Zielzustände des transferierten Elektrons mit hoher Wahrscheinlichkeit (dicht bei 1) besetzt werden (vgl. Abb. 4 und 5). Eine Anwendung des Kontrollschemas auf gemischte Zustände und auf die Propagation der Dichtematrix wurde ebenfalls in /MM01d/ diskutiert. Mit diesen Arbeiten ist insbesondere auch die Methode der *Optimalen Kontrolle* für zukünftige Untersuchungen bereitgestellt worden.

## **Ergebnisse und ihre Bedeutung**

### UP 1:

Die Kontrolle dissipativer Quantendynamik durch äußere Felder und hier insbesondere der Einfluß auf Transfer- oder Relaxationsraten ist ein breit untersuchtes Gebiet (zum Überblick siehe [2,4]). Dabei konzentrierte man sich häufig auf Modelle wie das Spin-Boson-Problem und betrachtete die Wirkung monochromatischer Felder sowie Feldankopplungen, welche diagonal in den elektronischen Zuständen sind [18]. In der Arbeit /SM98/ konnte dagegen erstmalig ein Modell untersucht werden, welches die Formierung eines Schwingungswellenpaketes in einem elektronisch angeregten Zustand durch einen fs-Laser-Puls beinhaltet und gleichzeitig die Modulation der Relaxationsraten zwischen den einzelnen Schwingungszuständen durch den anregenden Puls berücksichtigt. Damit war es möglich, auf die Bedeutung des indirekten Feldeinflusses bei der Laser-Pulskontrolle zu verweisen. Dieser

Titel:  
fig\_07\_l.eps  
Erstellt von:  
mancal@erich with xmgr  
Vorschau:  
Diese EPS-Grafik wurde nicht gespeichert  
mit einer enthaltenen Vorschau.  
Kommentar:  
Diese EPS-Grafik wird an einen  
PostScript-Drucker gedruckt, aber nicht  
an andere Druckertypen.

Abbildung 4: Laser-Pulskontrolle des photoinduzierten Elektronentransfers in ein (energetisch entartetes) Donator-Brückenmolekül-Akzeptor-System /MM01c/. Die optische Anregung erfolgt in den Frank-Condon-Übergangsbereich des (angeregten) Donatorzustandes. Als Zielzustand ist der Schwingungs-Grundzustand des Brückenmoleküls zum Zeitpunkt  $t = 500$  fs festgelegt. Oberes Bild: Besetzung des Grundzustandes (strichpunktierte Linie), Besetzung des Donator-Zustandes (punktierte Linie), Besetzung des Brückenmolekül-Zustandes (gestrichelte Linie), Besetzung des Akzeptor-Zustandes (ausgezogene Linie). Unteres Bild: Form des optimalen Laser-Pulses (Feldstärke in  $10^7$  eV/cm).

indirekte Feldeinfluß beinhaltet die Laser-Pulsabhängigkeit von Relaxations- und Dephasierungs-Raten, die bei der Beschreibung von Systemen mit Methoden der dissipativen Quantendynamik auftreten (Abb. 1). Ähnliche Ergebnisse konnten in [3,17,19] präsentiert werden. In diesen Arbeiten wird jedoch die Laser-Puls-Kontrolle der Protonbewegung (durch Infrarot-Pulse) in einem einfachen bzw. Doppelmulden-Potential (ohne elektronische Übergänge) betrachtet.

Die Untersuchungen zur Feldabhängigkeit der Relaxation wurden ergänzt durch Betrachtungen zum Zusammenspiel von Retardierungs-Effekten (Nicht-Markoveffekten) in der dissipativen Propagation von Schwingungs-Freiheitsgraden mit der Präparationszeit dieses Zustandes durch einen ultrakurzen Laser-Puls und der Zerfallszeit der die Dissipation

Titel:  
fig\_09\_l.eps  
Erstellt von:  
manca1@erich with xmgr  
Vorschau:  
Diese EPS-Grafik wurde nicht gespeichert  
mit einer enthaltenen Vorschau.  
Kommentar:  
Diese EPS-Grafik wird an einen  
PostScript-Drucker gedruckt, aber nicht  
an andere Druckertypen.

Abbildung 5: Laser-Puls-induziert Abregung des impulsiv angeregten Donator-Brückenmolekül-Akzeptorsystems /MM01c/. Der optimale Puls (oberes Bild) wirkt nach 500 fs freier Dynamik auf das Elektron-Schwingungssystem. Die Besetzung des Grundzustandes erfolgt zu ca. 90% (Feldstärke in 107 eV/cm). Unteres Bild: Konvergenz des benutzten Iterationsverfahrens zur Lösung der Kontroll-Gleichungen (Dargestellt ist der Überlapp der n'ten Iteration mit dem Zielzustand zur Zeit, zu der der Zielzustand erreicht werden soll.)

bestimmenden Reservoir-Fluktuationen /MM00,MM01a,b,c/. Auch hier wurde der feldinduzierte Übergang in einen angeregten elektronischen Zustand betrachtet. Die entsprechenden Untersuchungen sind ebenfalls neu in der Literatur. Numerische Simulationen ergaben in Form von irregulären Oszillationen der Schwingungszustand-Populationen und einer Aufspaltung des zugehörigen Wellenpaketes einen eindeutigen Hinweis auf Nicht-Markov-Effekte /MM00,MM01a,b/ (vgl. Abb. 2). Allerdings zeigte sich, daß eine Berücksichtigung erst wesentlich wird für Pulse, die deutlich kürzer als die Reservoir-Korrelationszeiten sind (Pulse im 10 fs-Bereich) /MM01a/. Die genannten Untersuchungen

konnten auch in einem Übersichtsartikel zu Nicht-Markov-Effekten bei der Propagation von Dichtematrizen niedergelegt werden /MM01c/.

Mit den Untersuchungen zum Protontransfer in BBXHQ wurden erfolgreich hochaufgelöste Spektren in der Frequenzdomäne [1] simuliert /WEM01/. Doppelmulden-Potentiale legen die Bewegung der H-Atome im angeregten elektronischen Zustand fest (wobei hier nur das eine oder andere H-Atom transferiert wird). Diese Potentiale konnten dargestellt werden, indem diabatische Potentialflächen (für den Keto- und den Enol-Zustand) mit parabolischer Form statisch gekoppelt wurden. Die Lage der lokalen Minima wird durch die Schweratombewegung moduliert, was durch jeweils eine harmonisch schwingende, kollektive Koordinate erfaßt wird. Der Zugang muß offen lassen, welche kollektiven Molekülschwingungen dominant diese Modulation hervorrufen. Ausgehend von den lokalen Anregungen der beiden symmetrischen Teilchromophore von BBXHQ (charakterisiert durch je eine einzelne Wasserstoff-Brückenbindung) resultiert der erste elektronisch angeregte Zustand infolge statischer Kopplung als Mischung dieser lokalen Anregungen /WEM01/. Wesentlich für das Verständnis der nichtlinearen Spektroskopie von BBXHQ ist, daß diese Beschreibung einen doppelt angeregten Zustand als Simultananregung beider Teilchromophore umfaßt (in Analogie zum Zwei-Exzitonzustand in Farbstoffaggregaten, z.B. [20]).

Das auf diese Weise präzisierte Model für den korrelierten Protontransfer in BBXHQ bildet eine gute Grundlage, um über Simulationsrechnungen dem Experiment bestimmte Kontrollszenarien vorzuschlagen.

## UP2

Als Ergebnis der Projektbearbeitung wurde ein Modell formuliert, welches Details des auf einer 100 fs-Zeitskala ablaufenden Elektronentransfers von Perylen in die  $TiO_2$ -Oberfläche erklärt. Auch konnten Voraussagen getroffen werden, wie die Form des vibronischen Wellenpaketes im Perylen als auch des elektronischen Wellenpaketes im Leitungsband von  $TiO_2$  in ihrer Form und Dynamik durch den Laserpuls beeinflußt werden können. Das vibronische Wellenpaket (siehe Abb. 3) ist dabei Ergebnis der optischen Anregung und des sich anschließenden Elektronentransfers. Das elektronische Wellenpaket im Leitungsband



dagegen bildet sich, weil der Transfer des Elektrons aus dem Perylen-Molekül von der Emission und Absorption von Quanten der Perylen-Schwingung begleitet wird /RWM00/. Damit kann das Elektron, auch wenn es von einem einzelnen Schwingungszustand des angeregten Perylens ausgehend transferiert wurde, eine Vielzahl von energetischen Zuständen im Leitungsband von  $TiO_2$  besetzen. Diese Besetzung spiegelt unmittelbar das Schwingungsspektrum der am Elektronentransfer beteiligten Schwingungsmoden von Perylen wider. Die konkrete Form des zugehörigen elektronischen Wellenpaketes steht außerdem in direktem Zusammenhang mit den Franck-Condon-Faktoren des  $S_1$ -Kation-Überganges und wird wesentlich geformt durch die Länge und spektrale Position des anregenden Laserpulses. Dieser Typ von elektronischen Wellenpaketen ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden.

Die in /MM01d/ dargestellte Laser-Puls-Kontrolle des ultraschnellen Elektrontransfers ist ebenfalls neu in der Literatur (Abb. 4 und 5). Ältere Untersuchungen (z. B. [18]) konzentrierten sich auf eine Kontrolle über eine hochfrequente Modulation der *driving force* des Elektrontransfers. Die Ergebnisse /MM01d/ deuten auch an, daß eine Laser-Puls-Kontrolle der Elektronenbewegung durch Strukturen mit einer größeren Anzahl von Lokalisierungorten denkbar ist.

### **Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs und offene Fragen**

Die in den Arbeiten /SM98,MM00,MM01a,b,c/ publizierten Untersuchungen zur Laser-Puls-Abhängigkeit der Dissipation als auch zum Zusammenspiel von Zustandspräparation, Nicht-Markov-Effekten und Reservoir-Fluktuationen sind neu in der Literatur, ordnen sich aber in den allgemeinen Trend in der dissipativen Quantendynamik ein, den Einfluß intensiver äußerer Felder zu untersuchen (z.B. [2,3,4,17,19]). Die ebenfalls im UP 1 vorgenommene Beschreibung der korrelierten Protonbewegung im angeregten elektronischen Zustand der Verbindung BBXHQ ist komplementär zu Arbeiten in der Literatur anzusehen. So erfolgt in [9] eine quanten-klassische Hybridbeschreibung, und in [12] wurden semiklassische Methoden benutzt, um den Doppelprotontransfer zu erfassen. Der im Teilprojekt verwendete Zugang, welcher auf der Konstruktion eines Modell-Hamiltonian basiert, hat dagegen den großen Vorteil, sich auf die

als wesentlich angesehenen Mechanismen des korrelierten Transfers konzentrieren zu können. Eine Simulation von an BBXHQ ausgeführten Pump-Probe-Spektren und der Vorschlag von Kontrollscenarien ist konzeptionell klar und eindeutig möglich.

Im Falle des im UP 2 diskutierten ultraschnellen Elektronentransfers aus einem oberflächenadsorbierten Molekül ist der neuartige Aspekt die Kombination des elektronischen Kontinuum (Quasikontinuum) mit dem Konzept der Potentialfläche. In dieser Form wurden bisher ultraschnelle Reaktionen oder Transferprozesse an Oberflächen nicht beschrieben. Die Anlage des Modell erlaubt es im übrigen sehr einfach, eine Verallgemeinerung auf mehrere aktive Schwingungsfreiheitsgrade und elektronische Zustände vorzunehmen.

Die sich aus den Arbeiten in der ersten Förderungsphase ergebenden weitergehenden Fragestellungen sind ausführlich im Fortsetzungsantrag formuliert. Hier sollen sie nur mit gebotener Kürze genannt werden. Zum einen ist darauf zu verweisen, daß die fortgesetzte Bearbeitung der experimentell im TP B1 und TP B5 untersuchten Systeme eine detailliertere Ausgestaltung der Modelle erforderlich macht: (a) Berücksichtigung von Lösungsmittel-Freiheitsgraden im Fall des Protontransfers in der Verbindung BBXHQ, (b) Übertragung der Herangehensweise auf andere Verbindungen, die Doppel-Protontransfer im angeregten elektronischen Zustand zeigen, (c) im Falle des heterogenen Elektronentransfers Vergrößerung der Zahl der Perylen-Schwingungsfreiheitsgrade und Berücksichtigung von zusätzlichen Brückenmolekül-Zuständen und (d) Einbeziehung dissipativer Prozesse und so Ausdehnung des zur Beschreibung in Frage kommenden Zeitbereiches. Von der Verwendung der Dichtematrixtechnik soll dabei nicht abgegangen werden, da sie nicht nur eine effiziente (dissipative) Propagation ausgewählter Schwingungsfreiheitsgrade ermöglicht, sondern auch eine direkte Berechnung der verschiedensten Ultrakurzzeit-Spektren gestattet. Dieser Zugang zu optischen Spektren gestaltet sich schwieriger, wenn man etwa Molekulardynamik oder semiklassische Propagationmethoden benutzt. Allerdings ist davon auszugehen, daß in verstärktem Maße Näherungsverfahren bei der Propagation der Dichtematrix benutzt werden (Monte-Carlo-Wellenfunktions-Methode /LM00/, TDSCF-Ansatz [21]).

Als wichtiger Punkt bei der Laser-Puls-Kontrolle molekularer Dynamik ist darauf zu verweisen, daß zunehmend Verfahren der räumlichen Pulsformung (*spatial light modulator*)

bei Verwendung komplex ausgelegter Flüssigkristall-Zeilen verwendet werden (siehe auch TP A1). Mit diesen Techniken können außerordentlich strukturierte Pulse geformt werden. Damit stellt sich zukünftig die Aufgabe, insbesondere solche Pulse in den Optimierungsverfahren zu berechnen, die direkt im Experiment realisiert werden können.

### Zusammenarbeit im Sfb

Naturgemäß stellt sich die Zusammenarbeit mit den beiden experimentellen Partnerobjekten TP B1 (Ernsting) und TP B5 (Willig) als besonders intensiv dar. Zahlreiche Kontakte insbesondere über gemeinsam durchgeführte Seminare und die Abfassung des Lehrbuches *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A Theoretical Introduction* /MK99/ gab es auch zum TP C1 (Manz/Gerber).

### Literatur

- [1] A. Muehlpfordt, Thesis (Institut für Physikalische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, 1998).
- [2] *Dynamics of Driven Quantum Systems*, special issue, Chem. Phys. **217** (1997).
- [3] M. V. Korolkov and G. K. Paramonov, Phys. Rev. A **55**, 589 (1997).
- [4] M. Grifoni und P. Hänggi, Phys. Rep. **304**, 229 (1998).
- [5] A.P. Pierce, M. A. Dahleh, and H. Rabitz, Phys. Rev. A **37**, 4950 (1988). S. Shi, A. Woody and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **88**, 6870 (1988).
- [6] Y. J. Yan, R. E. Gillian, R. M. Whitnell, K. R. Wilson, and S. Mukamel, J. Phys. Chem. **97**, 2320 (1993).
- [7] Y. Ohtsuki, W. Zhu and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **110**, 9825 (1999).
- [8] W. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998). W. Zhu and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **109**, 385 (1998).
- [9] S. Hammes-Schiffer, J. Chem. Phys. **105**, 2236 (1996). K. Drukker and S. Hammes-Schiffer, J. Chem. Phys. **107**, 263 (1997). J.-Y. Fang and S. Hammes-Schiffer, J. Chem. Phys. **107**, 8933 (1997).
- [10] A. Stöckli, B. H. Meier, R. Kreis, R. Meyer, and R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **93**, 1502 (1990).
- [11] Ch. Scheurer and P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **104**, 2869 (1996).

- [12] V. Gualla, V. S. Batista, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **110**, 9922 (1999), and **113**, 9510 (2000).
- [13] W. Domcke and G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **100** (1997).
- [14] P. F. Barbara, Th. J. Meyer, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 13148 (1996).
- [15] J. Jortner and M. Bixon (eds.) *Adv. Chem. Phys.* **106**, 107 (1999), (series eds. I. Prigogine and S. A. Rice).
- [16] B.B. Smith and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9915 (1999).
- [17] Ch. Meier and D. Tannor, *J. Chem. Phys.* **111**, 3365 (1999).
- [18] Y. Dakhnovskii and R. D. Coalson, *J. Chem. Phys.* **103**, 2908 (1995).
- [19] O. Kühn, Y. Zhao, F. Shuang, and Y. J. Yan, *J. Chem. Phys.* **112**, 6104 (2000).
- [20] Th. Renger and V. May, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3406 (1997).
- [21] A. Raab, I. Burghardt, and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **111**, 8759 (1999).

### **Eigene Publikationen**

#### **1998**

/SM98/ D. Schirrmeister and V. May, *Femtosecond Pulse Dependence of Dissipation in Molecular Systems*, *Chem. Phys. Lett.* **297**, **383** (1998).

#### **1999**

/MK99/ V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A Theoretical Introduction* Wiley-VCH, Weinheim (1999).

#### **2000**

/LM00/ O. Linden and V. May, *Quantum Master Equation, Lindblad-Type of Dissipation and Temperature Dependent Monte Carlo Wave-Function Propagation*, *Euro. Phys. J. D* **12**, 473 (2000).

/MM00/ Th. Mancal and V. May, *Non-Markovian Relaxation in an Open Quantum System: Polynomial Approach to the Solution of the Quantum Master Equation*, *Euro. Phys. J. B* **18**, 633 (2000).

/RWM00/ S. Ramakrishna, F. Willig, and V. May, *Photoinduced Ultrafast Electron Injection from a Surface Attached Molecule: Control of Electronic and Vibronic*

*Distributions via Vibrational Wave Packets*, Phys. Rev. B **62**, (2000).

## 2001

- /MM01a/ Th. Mancal and V. May, *Interplay of Non-Markovian Relaxation and Ultrafast Optical State Preparation in Molecular Systems: The Laguerre Polynomial Method*, J. Chem. Phys. **114**, (2001).
- /MM02b/ Th. Mancal and V. May, *Non-Markovian Dissipation of Molecular Vibrational Energy via Multi-Quantum Processes*, Chem. Phys. Lett. (in press).
- /MM01c/ Th. Mancal and V. May, *Retardation Effects in the Dynamics of Open Molecular Systems*, Chem. Phys., Special Issue *Quantum Dynamics of Open Systems* (submitted).
- /MM01d/ Th. Mancal and V. May, *Laser Pulse Control of Ultrafast Electron Transfer Reactions*, Euro. Phys. J. D, (in press).
- /RWM01/ S. Ramakrishna, F. Willig, and V. May, *Decay of Vibronic Coherence into a Finite Electronic-Vibronic Quasicontinuum*, J. Chem. Phys. (submitted).
- /WEM01/ J. Weiß, N. P. Ernsting and V. May, *Correlated Two-Proton Motion in BBXHQ: A Time- and Frequency Domain Analysis*, Chem. Phys. Lett. (submitted).

## Ausgewählte Vorträge

### 1998

- 09/1998 V. May Comparative Studies on Ultrafast Exciton Dynamics in Photosynthetic Antenna Systems, EQEC'98, Glasgow.

### 1999

- 03/1999 T. Mancal Memory Effects in the Light—Driven Dissipative Dynamics of Molecular Systems, Frühjahrstagung der DPG, Münster.
- 07/1999 V. May Dissipative Quantendynamik in molekularen Nanostrukturen Institut für Physik, TU Chemnitz.
- 08/1999 V. May Comparative Theoretical Studies on Exciton Dynamics in Biological and Artificial Chromophore Complexes, ICL'99, Osaka, Japan.

**2000**

- 02/2000 T. Mancal Non--Markovian Dissipative Wave Packet Dynamics in Open Quantum Systems, Workshop zur Theoretischen Chemie *Dissipative Dynamics of Large Systems*, Mariapfarr, Österreich.
- 05/2000 V. May Theorie ultraschneller Transferphänomene in molekularen Systemen, Institut für Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

**Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojekts C3 in der Förderperiode 1998 – 2001**

Rüdiger Scheller (11/98 bis 10/99)

Tomas Mancal (4/00 bis 6/01)

Dr. Jan Weiß (11/00 bis 6/01)

**Dissertationen**

Schirrmeister, Dirk Zur Theorie der photoinduzierten Dynamik offener Molekularsysteme: Kontrolle von Dissipation durch ultrakurze Laser-Pulse

Renger, Thomas Theory of Dissipative Ultrafast Exciton Motion in Photosynthetic Antennae

**Diplomarbeiten**

Schütze, Jana Zur Theorie der optischen Eigenschaften von aggregierten Farbstoffmolekülen