

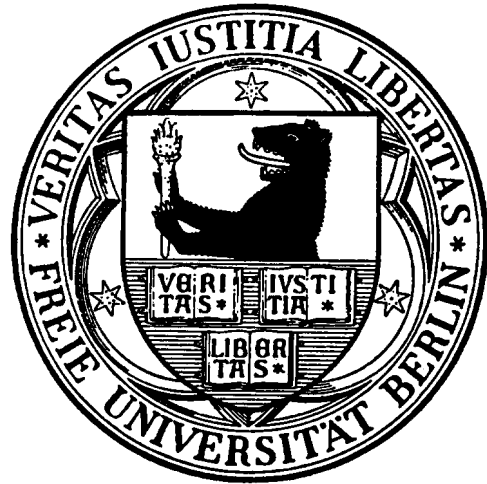
FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Sfb 450

Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen

**Arbeits- und Ergebnisbericht
1998 (2. Halbjahr) - 2000**

A1	Wöste/Vajda/Bernhardt	11
A2	Hertel/Korn	47
A3	Schwentner/Dietrich	71
A4	Radloff/Schulz.....	97
A5	Ertl/Wolf/Ekardt.....	123
B1	Ernsting	153
B2	Elsässer	163
B3	Stehlik/Diller	177
B4	Matthias/Reichling	203
B5	Willig	217
C1	Manz/ Saalfrank/Gerber	237
C2	BonaèiaæKoutecký	271
C3	May	299
C4	Bennemann/Garcia	321



FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Sfb 450

Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen

**Arbeits- und Ergebnisbericht
1998 (2. Halbjahr) - 2000**

Anschriften

Der Präsident der Freien Universität Berlin

**Prof. Dr. med. Peter Gahtgens
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

Einleitung		7
Berichte der Teilprojekte		
A Systeme mit wenigen aktiven Freiheitsgraden		
A1	Zeitkontrolle ultraschneller chemischer Abläufe in Molekülen und Aggregaten	Wöste/Vajda/ Bernhardt 11
A2	Ultraschnelle Vibrationsanregung und Femtochemie an molekularen Modellsystemen in der Gasphase	Hertel/ Korn 47
A3	Optimierte Wellenpakete zur Steuerung von Photoreaktionen in Edelgasmatrizen	Schwentner/ Dietrich 71
A4	Steuerung ultraschneller photoinduzierter chemischer Elementarprozesse in freien Metall-Molekülkomplexen und Molekülclustern	Radloff/ Schulz 97
A5	Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen: Analyse und Kontrolle	Ertl/Ekardt/ Frischkorn 123
B Komplexe Systeme		
B1	Optische Breitband-Spektroskopie des „doppelten“ Protonentransfers in angeregten molekularen Systemen	Ernsting 153
B2	Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie zur ultraschnellen Dynamik von Protonen in der kondensierten Phase	Nibbering/ Elsässer 163
B3	Ultrakurzzeitdynamik von Photoreaktionen in nativer und synthetischer Proteinumgebung	Stehlik/ Diller 177
B4	Ultraschnelle Steuerung von Dissoziation und Desorption in Isolatorkristallen und Metallclustern	Matthias/ Reichling 203
B5	Analyse und Kontrolle ultraschneller Photoreaktionen großer organischer Moleküle auf oxidischen Halbleitern	Willig 217
C Theorie		
C1	Theorie zur Kontrolle chemischer Reaktionen durch ultrakurze Laserpulse	Manz/Saalfrank/ Gerber 237
C2	Theorie zur optischen Kontrolle zeitabhängiger Prozesse in Molekülen, Clustern und deren Reaktionen	Bonaèia-Koutecký 271
C3	Theorie der Kontrolle ultraschneller Prozesse in offenen Molekularsystemen	May/Zimmermann 299
C4	Theorie zur Kontrolle photoinduzierter Ultrakurzzeitphänomene in kleinen Clustern und im Festkörper	Garcia/ Bennemann 321

VORWORT

Der Sonderforschungsbereich 450 „Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“ wurde zum 1.7.1998 mit der Zielsetzung ins Leben gerufen, durch Laserpulse bewirkte Kernbewegungen - also Bewegung der Ortsverteilung eines molekularen Ensembles - zu charakterisieren. Dabei sollen die Abläufe möglichst so durch das Lichtfeld beeinflusst werden, dass ein spezifischer Produktzustand entsteht. Langfristig soll so die Möglichkeit eröffnet werden, steuernd in den Ablauf chemischer Reaktionen einzugreifen. Dieses zu Beginn des Sonderforschungsbereiches noch vorsichtig formulierte Ziel ist für kleine Moleküle heute bereits Realität. So gelang im Sfb mehrfach der Nachweis, dass einfache reaktive Systeme mit geformten Laserpulsen gezielt auf bestimmte Reaktionspfade gelenkt werden können. Die dabei u.a. mittels selbstlernender Algorithmen gewonnene optimale Pulsform enthält fundamentale Informationen über die vollzogene Reaktion und die daran beteiligten molekularen Zustände. Das Erlernete kann dabei durchaus auch kontraintuitiver Natur sein. Hier ist ein Vergleich mit der Theorie herausgefordert. Ein weiteres, wesentliches Anliegen des Sfb ist es, das System auch dann noch zu verstehen und ggf. zu beherrschen, wenn es größer und komplexer wird, sodass aktive und passive Freiheitsgrade nicht mehr klar separierbar sind. Auch hier liegen ermutigende Ergebnisse vor. Der Vorgehensweise gemäß gliedert sich unser Sonderforschungsbereich in drei Projektbereiche:

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

Im Projektbereich A machten wir wichtige Fortschritte in der Charakterisierung der Dynamik der untersuchten Systeme, um der Steuerung photoinduzierter Prozesse näher zu kommen. In einigen Teilprojekten wurde bereits die aktive Kontrolle von Reaktionskanälen erzielt. So gelang im TP A1 (Wöste/Vajda/Bernhardt) die Steuerung der Ionisation des Mischclusters Na_2K . Hierbei wurde die Form eines Femtosekunden-Pulses durch aktive Rückkopplung über einen selbstlernenden Algorithmus modifiziert und so das Signal des Na_2K^+ -Mutterions bzw. des NaK^+ -Fragmentions optimiert. Aus der erhaltenen Form des Pulses lässt sich Information über die Dynamik der photoinduzierten Prozesse ableiten. Im TP A2 (Hertel/Korn) erfolgt die Steuerung der Photoionisation und Fragmentation von Fullerenen über die Dauer des

Laserpulses. Bei extrem kurzen Pulsen von 25 fs wird im Massenspektrum ausschließlich ein- und mehrfach ionisiertes C_{60} beobachtet. Bei längeren Laserpulsen erfolgt dagegen eine rasche Umverteilung der Anregungsenergie und es werden zunehmend Fragmente nachgewiesen. Die Steuerung einiger klassischer molekularer Reaktionstypen wurde im TP A4 (Radloff/Schulz) realisiert. Mit Hilfe von Pump-Kontroll-Probe-Pulssequenzen gelang es z.B., die Fragmentation des Ammoniak-Dimers aus dem H-Transfer-Zustand signifikant zu reduzieren. Im TP A3 (Schwentner/Dietrich) wurde die Dynamik kleiner Moleküle in Edelgasmatrizen untersucht und am Beispiel von I_2 in Kr durch frequenzmodulierte Pulse eine Fokussierung des Wellenpakets erreicht. Am Chlorfluorid wurde erstmals zeitaufgelöste Wellenpaketdynamik beobachtet. Im TP A5 (Ertl/Wolf/Ekardt) wurden ultraschnelle photoinduzierte Reaktionen und elektronische Anregungen an der Oberfläche von Metallen untersucht. Für einfache Modellprozesse wie Oxidation und Desorption von Adsorbaten konnten Reaktionsmechanismen identifiziert und durch geeignete Anregungsbedingungen gezielt angesprochen werden.

Im Projektbereich B konzentrieren sich die Arbeiten in der ersten Förderperiode auf die Identifizierung von Systemen, die für Optimal-Kontroll-Szenarien geeignet erscheinen. Kohärenz nach impulsiver Anregung mit einem kurzen Laserpuls, die man sich auf verschiedene Weise zunutze macht, spielt dabei eine wichtige Rolle. So wurde im TP B1 (Ernsting) am Beispiel von 2,5-Bis-(2'-Benzoxazolyl)-Hydroquinone die zeitliche Entwicklung der Enol-Keto-Tautomerisierung im elektronisch angeregten Zustand unter Zuhilfenahme eines sog. Superkontinuums mit bisher unerreichter Detailvielfalt untersucht. Insbesondere wird kohärente Wellenpaketdynamik genutzt, verschiedene Beiträge zum Gesamtsignal (Ausbleichen, ‚excited state‘ Absorption, Stimulierte Emission) eindeutig voneinander zu trennen. Im TP B2 (Elsässer) wurde neben einer Reihe vorbereitender technologischer Entwicklungen, die auf die Erzeugung maßgeschneiderter Impulse im IR Spektralbereich abzielen, erstmals Wellenpakete entlang einer Wasserstoffbrückenkoordinate erzeugt, initiiert durch impulsive Anregung eines Schwingungsübergangs. Dies bildet die Grundlage für kohärente Kontroll-Szenarien auf der elektronischen Grundzustandspotentialfläche. Im TP B3 (Stehlik/Diller) wurde erstmals die Dynamik der photoinduzierten Primärreaktionen eines bakteriellen Phytochroms im Ultrakurzzeitbereich analysiert. Die Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung für den Vergleich mit pflanzlichen

Phytochromen sowie für Problemstellungen umgebungsindizierter Reaktionssteuerung, wie wir sie auch in Bakteriorhodopsin untersucht haben, und sie bilden den Einstieg zur Charakterisierung kohärenter Schwingungsdynamik in diesem System. Im TP B4 (Matthias/Reichling) wurde zum erstenmal die Bildungsdynamik von ‚Self-Trapped-Excitons‘ in Fluoriden sowie deren Ausbeute in Abhängigkeit vom Pumpprozess untersucht. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Kontrolle der Inkubation optischer Elemente für den UV-Spektralbereich. Im TP B5 bestand das vornehmliche Ziel darin, den Einfluß von Schwingungswellenpaketen im Chromophoren auf die Dynamik des heterogenen Elektrontransfers zu untersuchen. Im Produktzustand, dem ionisierten Chromophor, wurden Wellenpakete aus dominanten Normalmoden nachgewiesen. Auf eine Modulation des Elektrontransfers selbst kann aus drei aufeinanderfolgenden Stufen im Anstieg des ionisierten Chromophoren geschlossen werden.

Im Projektbereich C wurden in der ersten Förderperiode wichtige theoretische Methoden und Simulationstechniken entwickelt und in Kooperation mit den experimentellen Partnergruppen auf konkrete Systeme angewendet. So wurden im TP C1 (Manz/Saalfrank/Gerber) Methoden adaptiert, womit die Laser-getriebene Dynamik in Wasserstofftransfersystemen unter Berücksichtigung aller Schwingungsfreiheitsgrade quantendynamisch *ab initio* simuliert wurde. Diese Simulationen analysieren Ergebnisse des TP B2, in dem erstmals eine Wellenpaketdynamik in Wasserstofftransfersystemen im elektronischen Grundzustand erzeugt und nachgewiesen wurde. Die im TP C2 (Bonacic-Koutecky) durchgeführten Simulationen der zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektren von Clustern unter Berücksichtigung aller Schwingungsfreiheitsgrade ermöglichten die Formulierung von Bedingungen, bei denen aus den experimentellen Spektren des TP A1 erstmalig strukturelle Eigenschaften sowie deren Bedeutung für Isomerisierungsprozesse identifiziert werden konnten. Dies eröffnet neue Perspektiven der NeNePo-Spektroskopie in Zusammenhang mit der Steuerung Isomerselektiver Reaktionen, sowie photoinduzierter Reaktionen zwischen Molekülen und Clustern. Im TP C3 (May) wurde ein Modell entwickelt, womit Experimente zum photoinduzierten Elektronentransfer zwischen einem größeren Farbstoffmolekül und einer Halbleiter-Oberfläche (TP B5) simuliert wurden. Insbesondere konnte angeregt werden, wie ein Wellenpaket nachzuweisen ist, welches sich aus dem transferierten Elektron im Halbleiter bildet. Ferner war es möglich, die prinzipielle Kontrollmöglichkeit der Bewegung von

Elektronen über größere Abstände aufzuzeigen. Umgekehrt ergaben sich auch aus den theoretischen Untersuchungen eine Fülle von Anregung zu neuen Experimenten. So wurde im TP C4 (Bennemann/Garcia) eine Laserpuls-Kontrolle von Phasenumwandlungen in Festkörpern entworfen. Dieser Vorschlag geht aus von kleinen, Laserpuls-induzierten Änderungen molekularer Bindungen und führt auf die Vision einer Laserpuls-Erzeugung von Diamant aus Graphit.

Das inhaltlich-strukturelle Umfeld und die personelle Situation des Sonderforschungsbereichs hat sich in den vergangenen drei Jahren als besonders erfreulich herausgestellt. So repräsentieren die am Sfb beteiligten Forschergruppen in ausgewogenem Verhältnis zwischen Theorie und Experiment die ganze Breite des faszinierenden Forschungsfeldes, das von der Physik und Chemie kleinster Moleküle bis zu makromolekularen Aggregaten in der kondensierten Phase reicht. Die daran beteiligten wissenschaftlichen Berliner Institutionen rekrutieren sich aus wissenschaftlichen Arbeitsgruppen an der Freien Universität, der Humboldt-Universität, dem Max-Born-Institut, dem Fritz-Haber-Institut und dem Hahn-Meitner-Institut. Eine weitere Bereicherung für die Arbeit unseres Sfb ist die Einbeziehung von Prof. R. B. Gerber aus Jerusalem. So hat sich der Sfb 450 seit seiner Einrichtung vor drei Jahren als wichtiges Integrationselement erwiesen, das Gemeinsamkeiten fördert, Synergien schöpft, und uns allen eine bereichernde, wissenschaftliche Perspektive vermittelt.

Das erfolgreiche Gelingen der ersten Förderperiode ist nach unserer Einschätzung ganz wesentlich auch auf das wertvolle Mitwirken der Kollegen Matthias und Bennemann zurückzuführen, die in den vergangenen Monaten in den Ruhestand getreten sind. Nicht zuletzt wurde – dank des Sfb – die entstandene Lücke seitens der Freien Universität schnell durch Berufung des Teilprojektleiters Martin Wolf aufgefüllt. Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Arbeit des Sfb sehen wir auch in der Fortberufung mehrerer Teilprojektleiter an andere Universitäten. Dazu zählen: Th. Leisner nach Ilmenau, M. Reichling nach München, E. Schreiber nach Princeton und P. Saalfrank nach Regensburg.

Die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses ist ein besonders wichtiges Anliegen unseres Sonderforschungsbereiches. Hier sind besonders die 33 Dissertationen sowie die zahlreichen Diplomarbeiten zu erwähnen, die derzeit im Rahmen des Sfb angefertigt werden

und z. T. kurz vor einem erfolgreichen Abschluß stehen. Eine weitere Wirkung geht von dem Sfb-Kolloquium aus, das während des Semesters wöchentlich stattfindet. Dort bemühen wir uns, den wissenschaftlichen Nachwuchs frühzeitig an das interessante und aktuelle Forschungsgebiet heranzuführen. Üblicherweise werden Fortschrittsberichte und Gastvorträge gehalten; doch seit dem Wintersemester 1999/2000 benutzen wir das Kolloquium auch für eine Vorlesung über molekulare Dynamik und Spektroskopie. Darin werden die physikalischen Konzepte möglichst einfach und gleichzeitig genau (z. B. mit einem kleinen Programm) so dargestellt, dass eine sofortige Anwendung auf eigene Probleme möglich ist. Eine Vorlesungsrunde wird meistens von einem jüngeren Mitglied gehalten, aber vorher zusammen mit einem auf diesem Gebiet erfahrenen Wissenschaftler vorbereitet. Das hohe Niveau und die offensichtliche Freude daran führt zu gutem, regelmäßigem Besuch aus ganz Berlin. Unseren Doktoranden und Postdocs ermöglichte der Sfb weiterhin die aktive Teilnahme an Fachtagungen wie der „Femtochemistry“ und der „Ultrafast Phenomena“.

Zum erfolgreichen Gelingen unseres Sonderforschungsbereichs haben ganz, entscheidend die beteiligten Institutionen beigetragen, die uns die erforderlichen Grundausrüstungsmittel gewährten. Unser ganz besonderer Dank gilt jedoch dem Gutachtergremium für die kompetente Beratung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung.

Berlin, Januar 2001

Ludger Wöste
Sprecher des Sonderforschungsbereichs