

- 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,
Newtonstraße 15, 12489 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 2093 4821, Fax: 0049 30 2093 4725
Email: may@physik.hu-berlin.de
Internet: http://www-semic.physik.hu-berlin.de/AG_May
- Teilprojektleiter: Prof. Dr. Roland Zimmermann
Dienstanschrift: Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik,
Newtonstraße 15, 12489 Berlin
- Kommunikation: Tel: 0049 30 2093 4991, Fax: 0049 30 2093 4725
Email: zim@physik.hu-berlin.de
Internet: <http://www-semic.physik.hu-berlin.de>
- Forschungsgebiet und Ausrichtung: **Theoretische Chemische Physik,
Dynamik dissipativer Molekularsysteme,**
- Keywords: dissipative quantum dynamics, density matrix theory, laser pulse control of molecular dynamics, ultrafast heterogeneous electron transfer, exciton dynamics in antenna systems,

Summary of results of the years 2001 – 03

Work in the present project was focused on a collaboration with the experimental research projects TP B1 (Ernsting), TP B3 (Stehlik/Diller), and TP B5 (Willig). Since problems arised in the experiments on intramolecular double proton transfer reactions in TP B1, this research project concentrated on different questions and the present project dealt with the *control of ultrafast electron transfer processes*. In contrast, the collaboration with TP B5 followed the original intentions. And, as planed it became possible to study laser pulse control of exciton transfer. Here, however, collaboration with experimental groups took place different from those of the Sfb 450 (Prof. Sundström, Lundt, Prof. Van Grondelle, Amsterdam) since the head of the research project B3 received a call outside Berlin.

UP1: Control of ultrafast electron transfer processes

(Collaboration with TP B1 Ernsting)

Within this part, the possibility of laser pulse control of internal conversion as well as of ultrafast electron transfer in donor acceptor complexes was investigated and some fundamental questions on the Optimal Control Theory (OCT) were answered. First, it was studied in which way a control task can be solved if dissipation /MKM02/, structural disorder, coupling to a continuum of states /WM04/, as well as the measuring process of the target state /KM04/ lead to temporal and energetic uncertainties of the latter state. Second, it has been discussed to which extent laser pulses computed by means of the OCT can be reproduced in the experiment by current pulse shaping systems. Such studies allowed to introduce a characteristic number which represents the complexity of the control task. In collaboration with TP C1 and in order to carry out future work it has been suggested how to formulate late OCT if the molecular excitations are exclusively achieved by nonresonant multi-photon transitions /AOG03,MAO04/.

UP2: Control of electron transfer from surface attached molecules

(Collaboration with TP B5 Willig).

Based on earlier studies, investigations have been continued on photoinduced electron transfer from surface attached perylene into the conduction band of TiO₂. In particular, the influence of further electronic levels on the injection time could be demonstrated /RWM02/. Moreover, pump probe spectra as measured in research project B5 have been computed /RWM03/. By studying laser pulse control of the charge injection process it could be shown that the coupling to the band continuum has a remarkable influence on the possible solution of the control task. This influence can only be suppressed if the target state does not directly couple to the continuum. For these studies as well as for all other calculations it was of basic importance to discretize the band continuum by an expansion with respect to orthogonal polynomials.

Moreover, the study of heterogeneous electron transfer was extended to an investigation of charge motion through molecular wires /PMH02,M02,PMH03/. Generalizing the description of dissipative quantum dynamics beyond standard Redfield-theory, the important influence of inelastic charge transmission processes on the current voltage characteristics of the wire could be shown.

UP3: Control of exciton transfer in antenna systems

(Collaboration with TP B3 Stehlik/Diller).

It has been studied in which way optically injected excitation energy can be localized in a single molecule of a complex of strongly coupled chromophores. Using tailored laser pulses exciton states should interfere coherently in such a manner that an excitonic wavepacket is formed which spatially localizes excitation energy at a certain time. Of course, a proper description requires the consideration of higher excited states (two-exciton states), as well as of different energy relaxation and dephasing mechanisms (exciton-vibrational coupling, exciton-exciton annihilation). To this end the multiexciton theory presented in /RMK01/ has been extended by exciton-exciton annihilation /BHS01,MB02,BM03,BM04/. Then, the resulting multiexciton theory was applied to study laser pulse localization of excitation energy in two photosynthetic antenna complexes: the FMO-complex /BM04a/ and the PS1 /BM04b/. To study the PS1 a proper exciton model has to be established what was undertaken in collaboration with the group of R. van Grondell (Amsterdam) /BSN04/. The results which in part also include effects of structural and energetic disorder may suggest experiments where a single molecule has been excited in the PS1. This would allow to study very special transfer processes and relaxation channels.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 2001 – 2003

Im vorliegenden Projekt war eine Zusammenarbeit mit drei experimentellen Teilprojekten geplant: dem TP B1 (Ernsting), dem TP B3 (Stehlik/Diller) und dem TP B5 (Willig). Bedingt durch experimentelle Probleme beim Studium von Prozessen des intramolekularen Doppelprotontransfers wurden im TP B1 andere Fragestellungen verfolgt. Dementsprechend konzentrierten sich die Untersuchungen im UP 1 des vorliegenden Teilprojektes auf Fragen der *Kontrolle ultraschneller Elektronentransfer-Reaktionen*. Dagegen konnte die Zusammenarbeit mit dem TP B5 wie geplant durchgeführt werden. Weiterhin erfolgten – wie ebenfalls vorgesehen - im eigenen UP 3 intensive Untersuchungen zur Laserpuls-Kontrolle von Exzitonen. Eine Zusammenarbeit mit experimentellen Gruppen musste aber außerhalb des Sfb 450 stattfinden (Prof. Sundström, Lundt, Prof. van Grondelle, Amsterdam), da wegen der Wegberufung von Prof. Diller im TP B3 keine Experimente zur Kontrolle von Anregungsenergie-Dynamik in biologischen Antennensystemen ausgeführt wurden.

UP1: Kontrolle von ultraschnellen Elektronentransfer-Prozessen

(Zusammenarbeit mit dem TP B1 Ernsting)

Die Untersuchungen konzentrierten sich einmal auf die Laserpuls-Kontrolle der internen Konversion und ultraschneller Elektronentransfer-Prozesse in Donor-Akzeptor-Komplexen und hatten weiterhin grundsätzliche Fragen zur Theorie der Optimalen Kontrolle zum Gegenstand. Dazu wurde untersucht, wie das Kontrollproblem lösbar ist, wenn Dissipation /MKM02/ und strukturelle Unordnung vorliegen, eine Ankopplung an ein Kontinuum /WM04/ stattfindet und die Wirkung des Messprozesses /KM04/ den Zielzustand zeitlich und in seiner energetischen Form unscharf machen. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass bis zu bestimmten Werten dieser jeweils vorhandene Unschärfe eine kompensierende Wirkung durch das kontrollierende Feld erzielt werden kann. Weiterhin wurde untersucht, wie aus der Theorie der Optimalen Kontrolle gewonnen Feldpulse im Experiment über Pulsformungsverfahren reproduziert werden können /MM02/. Damit konnte auch eine Kennzahl eingeführt werden, die die Komplexität des Kontrollproblems zu charakterisieren gestattet. In Vorbereitung zukünftiger Arbeiten wurde in Zusammenarbeit mit dem TP C1 auch ein erster Vorschlag zur Formulierung der Theorie der Optimalen Kontrolle für den Fall gemacht, dass eine Anregung des Moleküls nur über nicht-resonante Mehrphotonenprozesse möglich ist /AOG03,MAO04/.

UP 2: Kontrolle von Elektronentransfer aus oberflächenadsorbierten Molekülen

(Zusammenarbeit mit dem TP B5 Willig)

Aufbauend auf den Untersuchungen der ersten Förderperiode des Sfb 450 erfolgte eine weitergehende Beschreibung des photoinduzierten Elektronentransfers aus Perylen, adsorbiert an der Oberfläche des Halbleiters TiO_2 , in das Leitungsband von TiO_2 . Das beinhaltete Untersuchungen zum Einfluss weiterer molekularer elektronischer Niveaus auf die Injektionszeit des Elektrons in die Halbleiteroberfläche /RWM02/. Darüber hinaus konnten Pump-Probe-Spektren, wie sie im TP B5 gemessen wurden, berechnet werden /RWM03/. Und letztlich erfolgte ein Studium möglicher Kontrollszenarien. So zeigte sich, dass der Einfluss des Kontinuums der Bandzustände nur dann kompensierbar ist, wenn die Bandzustände nicht direkt an den Zielzustand der Kontrollaufgabe sondern nur an einen Zwischenzustand koppeln /WM04/. Für alle Untersuchungen war von wesentlicher

Bedeutung, das Kontinuum der Leitungsbandzustände durch Entwicklung nach orthogonalen Polynomen besonders angepasst zu diskretisieren.

Die Beschäftigung mit dem heterogenen Elektronentransfer konnten im Berichtszeitraum auch auf Fragestellungen zum Ladungstransport durch molekulare Drähte ausgedehnt werden /PMH03,M02,PMH03/. Basierend auf Methoden der dissipativen Quantendynamik, die über eine Standard-Redfield-Theorie hinausgehen, konnte gezeigt werden, dass die Strom-Spannungs-Charakteristik molekularer Drähte entscheiden durch Prozesse der inelastischen Ladungsträger-Transmission beeinflusst wird.

UP 3: Kontrolle von Exzitonentransfer in Antennensystemen

(Zusammenarbeit mit dem TP B3 Stehlik/Diller)

In diesem Unterprojekt wurde die Frage untersucht, inwieweit in Chromophor-Komplexen Anregungsenergie in einzelnen Molekülen oder Molekülgruppen lokalisiert werden kann. Durch geeignete Laserpuls-Anregung sollten sich in Chromophor-Komplexen Frenkel-Exzitonenzustände so zu einem Wellenpaket superponieren lassen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt eine Lokalisierung der Anregung möglich ist. Eine realistische Beschreibung dieses Kontrollproblems erfordert allerdings die Berücksichtigung höherer angeregter Zustände (Zwei-Exziton-Zustände) und diverser Energierelaxations- und Dephasierungs- Mechanismen (Exziton-Schwingungskopplung, Exziton-Exziton-Annihilation). Dazu wurde insbesondere die in /RMK01/ dargestellte Multiexziton-Theorie um den Prozess der Exziton-Exziton-Annihilation ergänzt /BHS01,MB02,BM03,BM04/. Eine Anwendung hat die resultierende Multiexziton-Theorie beim Studium der Laserpuls-kontrollierten Anregungsenergie-Lokalisation in zwei photosynthetischen Antennenkomplexen gefunden: dem FMO-Komplex /BM04a/ und dem PS1 /BM04b/. Für die Untersuchungen zum PS1 war zunächst ein geeignetes Exziton-Modell aufzubauen, was in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. van Grondell (Amsterdam) vorgenommen wurde /BSN04/. Die Ergebnisse, die zum Teil auch Effekte struktureller und energetischer Unordnung beinhalten, lassen Experimente als realistisch erscheinen, bei denen ein spezielles Molekül im Komplex angeregt wird, und man so ganz speziell ausgewählte Relaxationsprozesse studieren kann.

Einzelberichte aus dem Berichtszeitraum (1. 7. 2001 - 30. 6. 2004)

Kenntnisstand bei der Antragsstellung 2001 und Ausgangsfragestellung

Waren zum Zeitpunkt der Antragsstellung Fragen zur Theorie der Laserpuls-Kontrolle von Kernfreiheitsgraden in kleineren Systemen schon international intensiv untersucht, so lag dagegen weitgehende Unklarheit darüber vor, ob überhaupt, und wenn ja, dann wie in größeren polyatomaren Systemen eine Kontrolle erfolgen kann [1-4]. Auch war bis dahin nicht die Frage nach einer Kontrolle der *räumlichen* Bewegung etwa von Elektronen oder intramolekularer Anregungsenergie (Frenkel-Exzitonen) gestellt worden. Beide Fragestellungen standen im Mittelpunkt der Projektarbeit in der zweiten Förderperiode.

Zwar hat die Beschreibung polyatomarer Systeme über wenige Reaktionskoordinaten gekoppelt an ein Wärmebad von passiven Kernkoordinaten keine universelle Bedeutung. Eine solche Herangehensweise sollte es aber generell ermöglichen, Aussagen zur Kontrollierbarkeit molekularer Dynamik in großen Systemen zu treffen. Zur Gewinnung solcher Aussagen war zu klären, wie im Rahmen der dissipativen Quantendynamik (Dichtematrixtheorie) sich optische Anregung als auch Energie-Relaxation und Dephasierung gegenseitig beeinflussen und das Kontrollergebnis modifizieren. Die dazu schon existierenden Untersuchungen von Rabitz [1] waren nur als methodische Anregung zu nutzen. So war in [1] nicht schlüssig dargelegt, wie bei Vorhandensein von Dissipation die zur Lösung der Kontrollgleichungen notwendige Rückwärtspropagation in der Zeit auszuführen ist. Basierend auf den in der ersten Förderperiode des Sfb 450 durchgeführten eigenen Untersuchungen konnte auch davon ausgegangen werden, dass eine Vernachlässigung von Nicht-Markov-Effekten /MM01c/ und einer Feldabhängigkeit der Dissipationsraten in den Dichtematrixgleichungen [5] die Ergebnisse nicht drastisch beeinflussen würde.

In der zweiten Förderperiode kam es damit darauf an, die vorhandene konzeptionelle Klarheit zu nutzen und entsprechende Simulationsrechnungen an geeigneten Systemen auszuführen. Hinsichtlich der Kontrolle der räumlichen Bewegung von z. B. Elektronen in einem Donator-Akzeptor-Komplex war ebenso die notwendige Herangehensweise klar, und es lagen Erfahrungen zu den Modellen vor, in denen entsprechende Referenz-Untersuchungen durchzuführen wäre. Über mögliche Ergebnisse bestand aber eine große Unklarheit, was

wiederum auf die Notwendigkeit verweist, umfangreiche Simulationsrechnungen durchzuführen. Anzumerken ist noch, dass seit Mitte der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts zahlreiche theoretische Arbeiten zur Kontrolle des Elektronentransfers durch hochfrequente Felder publiziert wurden [6-8]. Diese basierten aber sämtlich nicht auf dem Mechanismus des photoinduzierten Elektronentransfers.

Auch war zu diesem Zeitpunkt erkannt worden, dass die in der Literatur übliche Durchführung des Kontrollproblems (z.B. [3]), bei der versucht wird, zu einem gegebenen Zeitpunkt einen Zielzustand möglichst vollständig zu erreichen, unzureichend für das ist, was in entsprechenden Experimenten realisiert wird. So ist es wesentlich, strukturelle und energetische Unordnungseffekte zu berücksichtigen (z.B. Durchführung einer Orientierungsmittelung) als auch die im Experiment zu vollziehende Detektion des Zielzustandes (etwa die optische Detektion durch einen Probestrahl, die zeitlich nichtlokal ist) in die Theorie der optimalen Kontrolle einzubauen. Bedingt durch die zu Förderbeginn erzielten experimentellen Fortschritte bei der Pulsformung durch Flüssigkristall-Arrays oder opto-akustische Modulatoren, galt es weiterhin herauszufinden, inwieweit berechnete Pulse, die als Ergebnis der Theorie der Optimalen Kontrolle stark strukturiert, im Experiment realisierbar sind. Damit stellte sich auch die grundsätzliche Frage nach dem Verhältnis zwischen dem experimentell ermittelten *optimalen Laserpuls* (dem Puls, der das entsprechende Kontrollproblem löst), und dem Puls, den die Theorie der Optimalen Kontrolle als Lösung liefert. Die Fragestellung bezieht sich hier nicht vorrangig auf die Unterschiede, die aus einer unzureichenden Modellierung des experimentell untersuchten molekularen Systems in der Theorie folgen. Vielmehr war an die Unterschiede gedacht, die aus dem völlig unterschiedlichen Verfahren zur Lösung des Optimierungsproblems im Experiment und der Theorie resultieren.

Angewandte Methoden

Kennzeichnend für einen Großteil der im Berichtszeitraum durchgeführten Untersuchungen war eine Kombination der Methode der Optimalen Kontrolle mit Techniken der Dichtematrixpropagation. Wichtig war hier, die korrekte Form der Rückwärts-Propagation (von dem Zeitpunkt, zu dem der Zielzustand erreicht werden soll, zurück zum

Anfangszeitpunkt), wie sie die Methode der Optimalen Kontrolle erfordert, abzuleiten. Dazu war von dem sogenannten Kontrol-Kern auszugehen und unter Benutzung der Dichtematrixgleichung für die Standard-(Vorwärts-)Propagation eine effektive Gleichung mit geändertem dissipativen Teil abzuleiten. Dieses Ergebnis ist neu in der Literatur /MM01,MKM02/.

Bezieht sich die zugehörige (reduzierte) Dichtematrix zur Behandlung von Elektronentransfer-Prozessen auf Elektron-Schwingungszustände, so erfasst sie nur elektronische (multiexzitonische) Freiheitsgrade im Falle der Simulation von Anregungsenergietransfer in Antennensystemen. Die Zahl der (multiexzitonischen) Niveau liegt dabei häufig über 100. Der Einbau von Prozessen der Exziton-Exziton-Annihilation erforderte jedoch eine Modifizierung der Standard-Dichtematrix-Theorie (Redfield-Theorie) zur Erfassung von Prozessen der internen Konversion /BM03/.

Für die Beschreibung des heterogenen Elektronentransfer hat sich als wesentlich herausgestellt, alle von den Kontinuums-Quantenzahlen des TiO_2 -Leitungsbandes abhängigen Größen nach orthogonalen Polynomen zu entwickeln /RWM02,EWM03,WM04/. Damit gelingt eine Diskretisierung des Kontinuums, die völlig davon verschieden ist, dass ca. 2 eV breite Leitungsband einfach durch eine endliche Anzahl von Energieniveaus zu approximieren. In früheren Untersuchungen, die sich dieser direkten Diskretisierung bedienten, waren zur Vermeidung von Rekurrenzen (der Ladungsbewegung aus dem Leitungsband in den diskreten molekularen Zustand) in dem interessierenden 100 fs Zeitbereich ca. 1000 elektronische Niveaus erforderlich. Mit der Methode der Entwicklung nach Legendre-Polynomen kann dagegen bei gleicher Qualität der Ergebnisse eine Entwicklung schon nach ca. 100 Entwicklungsglieder abgebrochen werden.

Ergebnisse und ihre Bedeutung

UP1: Kontrolle von ultraschnellen Elektronentransfer-Prozessen

In Fortsetzung einer ersten Beschreibung der Laserpuls-Kontrolle ultraschnellen Elektronentransfers in linearen Donator-Brückenmolekül-Akzeptor-Komplexen in /MM01/ erfolgten in der zweiten Förderperiode des Sfb 450 dazu weitergehende Untersuchungen. Diese konzentrierten sich insbesondere auf die Wirkung dissipativer Effekte. Auch hier

wurden wieder Systeme betrachtet, bei denen eine optische Anregung des Donators den Elektronentransfer auslöst. Übergänge in die Brückenmoleküle und den Akzeptor-Zustand wurden als nicht erlaubt angenommen. Alle Zustände müssen genügend stark an den Donator-Zustand koppeln, damit der anregende Laserpuls den Elektronentransfer steuernd begleiten kann. Die starke Zwischenzustands-Kopplung führt auf eine starke Mischung aller Zustände der Elektronentransfer-Kette und macht deutlich, dass Laserpuls-Kontrolle von Elektronentransfer nur möglich ist, wenn sich die Reaktion nicht im Grenzfall des nicht-adiabatischen Transfers vollzieht.

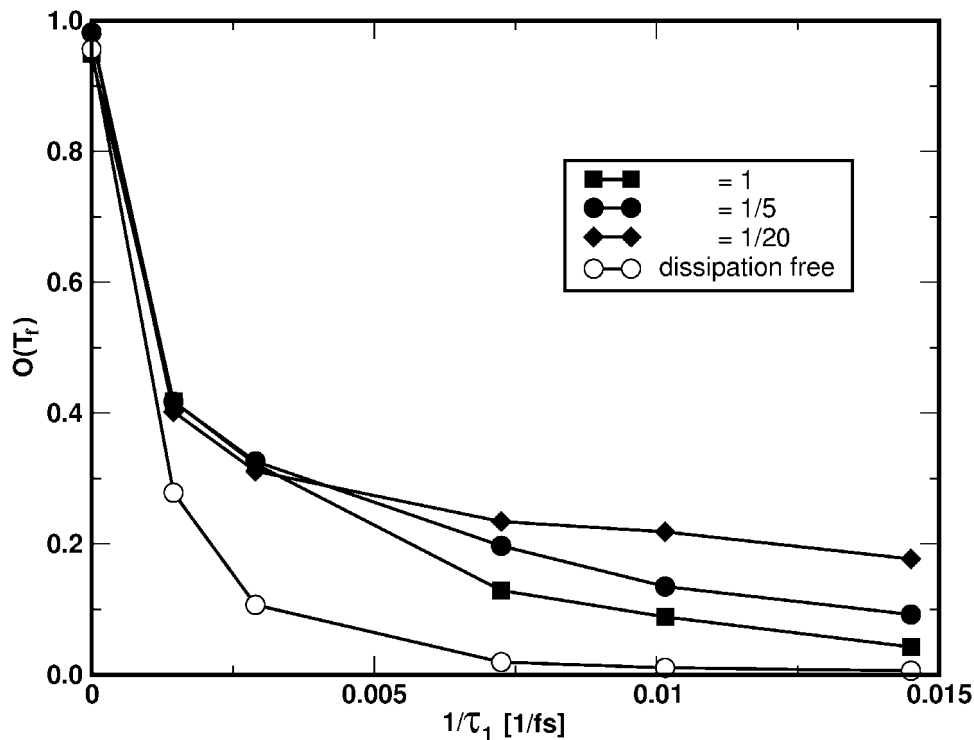


Abbildung 1: Kontroll-Effizienz $O(t_f)$ über der inversen Lebensdauer des Zielzustandes für ein Kontrollproblem, bei dem der ersten angeregten Akzeptor-Schwingungszustandes in einem Donator-Akzeptor-Komplex zum Zeitpunkt $t_f = 800$ fs vollständig besetzt werden soll. Kurve mit offenen Kreisen: Kontroll-Effizienz, erzielt unter Benutzung des optimalen Pulses, der das Kontrollproblem bei Abwesenheit von Dissipation löst. Geschlossene Quadrate, Kreise und Rauten: Kontroll-Effizienz für die Lösung des Kontrollproblems bei vorhandener Dissipation (die Kurven unterscheiden sich voneinander durch eine wachsende Feldstärke des Kontrollpulses beschrieben durch einen entsprechend kleiner werdenden Lagrange-Parameter im Kontroll-Funktional, vgl. /MKM02/).

Die in /MM01/ demonstrierte Möglichkeit, in solche Systemen unterschiedliche lokale Zustände in der Donator-Brückenmolekül-Akzeptor-Kette mit einer hohen

Wahrscheinlichkeit besetzten zu können, ist auch dann gegeben, wenn die Schwingungsenergie der Reaktionskoordinate durch ihre Ankopplung an weitere Schwingungskordinaten dissipiert wird /MKM02/. Die Wahrscheinlichkeit, den jeweiligen Zielzustand zu erreichen, sinkt aber unter Umständen drastisch. Abb. 1 demonstriert dieses Verhalten. Die in der Abbildung gezeigten Daten basieren auf der Lösung eines Standard-Kontrollproblems, bei dem ein Laserpuls gesucht wird, der das (offene) System in einen Zielzustand zur Zeit t_f treibt. Zur quantitativen Charakterisierung des Kontrollergebnisses wird die Kontroll-Effizienz $O(t_f)$ eingeführt, die definiert ist als die Spur über den reduzierten Dichteoperator (genommen zur Zeit t_f) und den Projektor auf den Zielzustand. Die Berechnung von $O(t_f)$ ist in Abb. 1 für einen solchen Donator-Akzeptor-Komplex vorgenommen worden, bei dem die elektronischen Niveaus über einer einzelnen Reaktionskoordinate definiert sind. Diese koppelt allerdings ihrerseits an ein Wärmebad weiterer Schwingungskordinaten. Da sich die Dissipation von Elektron-Schwingungsenergie in das Wärmebad über die Elektron-Schwingungs-Eigenzustände des verkoppelten Donator-Akzeptor-Systems (adiabatische Zustände) vollzieht, war es nicht möglich, mit vertretbarem numerischen Aufwand, weitere elektronische Zustände (Brückenmolekül-Zustände) zu berücksichtigen. Als Zielzustand wurde der erste angeregte Schwingungszustand am Akzeptor ausgewählt. Die Stärke der Dissipation ist ausgedrückt über die inverse Schwingungslebensdauer des Zielzustandes. In Abwesenheit von Dissipation kann das Kontrollproblem fast perfekt gelöst werden ($O(t_f)$ rund 1). Wird nun der zugehörige optimale Puls benutzt, um das System bei Anwesenheit von Dissipation in den Zielzustand zu befördern, so gelingt das nur unvollständig bzw. gar nicht (offene Kreise in Abb. 1). Eine Lösung des Kontrollproblems bei Anwesenheit von Dissipation kann dagegen $O(t_f)$ im Vergleich zu dem vorher benannten Fall deutlich vergrößern. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die Feldstärke des Laserpulses erhöht wird. Abb. 1, welche zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung völlig neu in der Literatur war, macht einmal deutlich, dass Laserpuls-Kontrolle bei Anwesenheit von Dissipation möglich ist. Insbesondere wird aber demonstriert, wie drastisch die Kontrolle die Wirkung der Dissipation kompensieren kann, vorausgesetzt diese ist nicht zu stark.

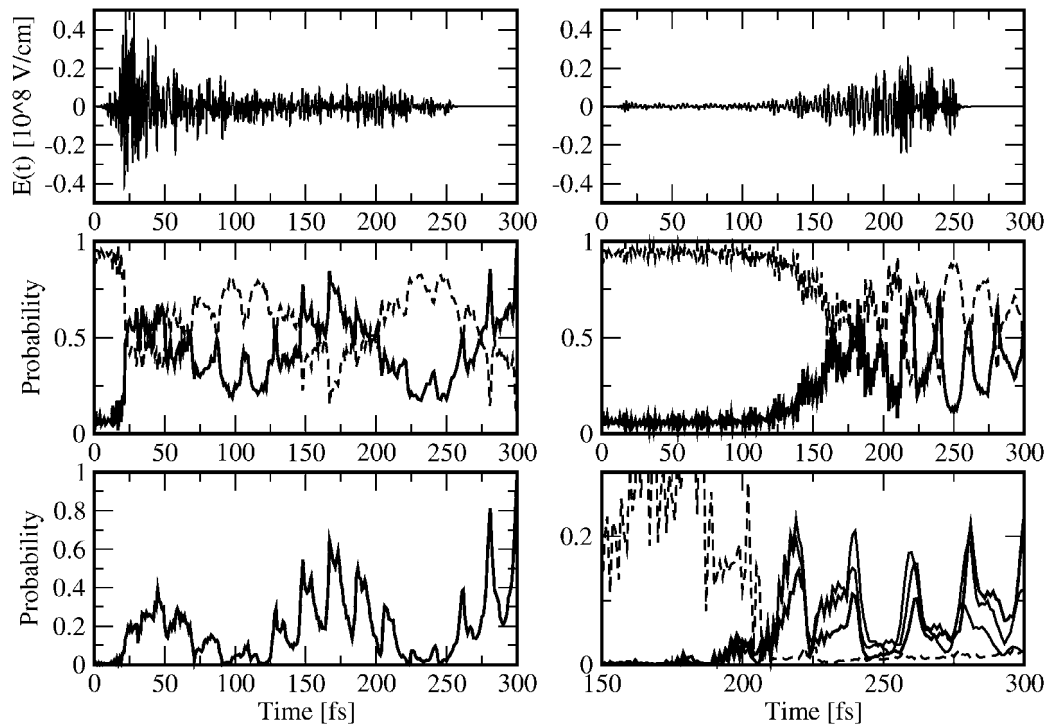


Abbildung 2: Kontrolle der internen Konversion in Betain 30 beschrieben in einem Modell mit einem S_0 - und S_1 -Zustand jeweils definiert über einer Reaktionskoordinate. Zielzustand ist der dritte angeregte Zustand im elektronischen S_1 -Zustand ($N = 3$, zu erreichen zur Zeit $t_f = 300$ fs). Linke Abbildungen: keine Kopplung an weitere intramolekulare Schwingungskordinaten. Rechte Abbildungen: Kopplung an ein Wärmebad weiterer Schwingungskordinaten (die Lebensdauer des ersten angeregten Schwingungszustandes beträgt 300 fs). Erste Reihe: Form des optimalen Pulses. Zweite Reihe: totale Besetzung des S_0 -Zustandes (ausgezogene Kurve) und des S_1 -Zustandes (gestrichelte Kurve). Dritte Reihe: Besetzung von Schwingungszuständen im S_1 -Zustand, ausgezogene Kurve: Besetzung des Schwingungsniveaus $N = 3$, gestrichelte Kurve: $N = 1$ (weitere Kurven: $N = 4, 5$).

Ebenfalls in /MKM02/ ist demonstriert worden, wie interne Konversion durch einen geeignet geformten Laserpuls kompensiert werden kann. Dazu ist ein Minimalmodell für die interne Konversion in Betaine 30 aufgestellt worden, welches den S_0 - und S_1 -Zustand über einer intramolekularen Schwingung, die an ein Wärmebad weiterer Schwingungen koppelt, beinhaltet. Das Kontrollproblem zielt darauf ab, trotz vorhandener nichtadiabatischer Kopplung zwischen dem S_0 - und dem S_1 -Zustand den dritten angeregten Schwingungszustand in der angeregten Potentialfläche zu besetzen. Wie Abb. 2 deutlich macht, gelingt das teilweise auch bei Anwesenheit von Dissipation. Allerdings unterscheiden sich die Kontrollpulse erheblich voneinander.

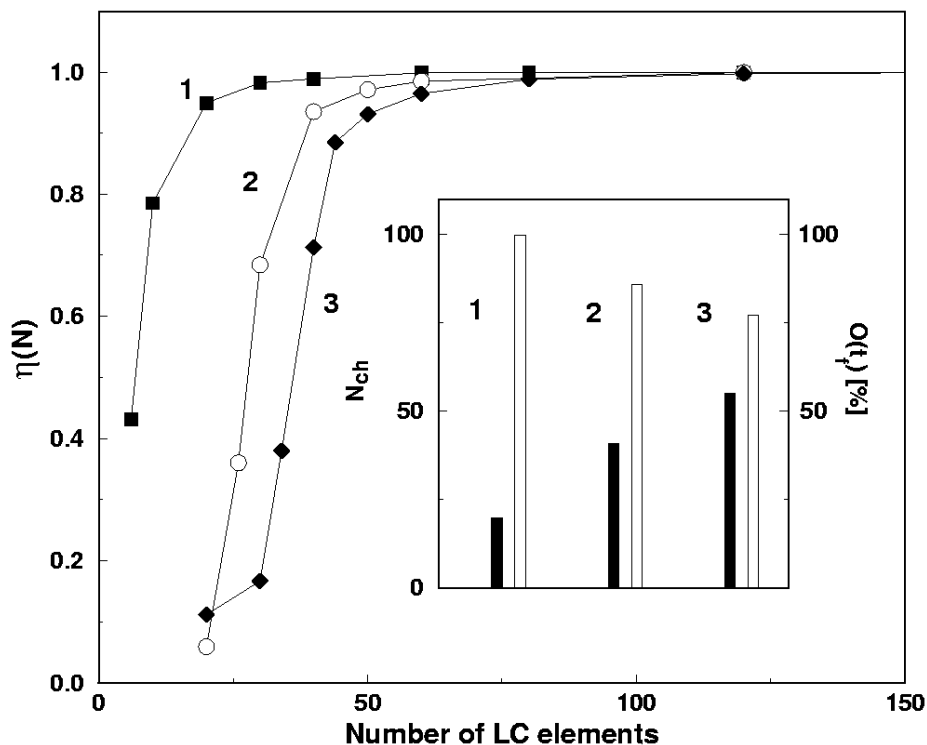


Abbildung 3: Relative Kontrolleffizienz η für verschieden Kontrollprobleme in einem Donator-Brückenmolekül-Akzeptor-System (inklusive zugehörigem elektronische Grundzustand) über der Zahl N der Elemente einer Flüssigkristallelement-Zeile (als Teil eines Pulsformungs-Systems). 1 - keine Kopplung des Donators an die Brücke, optische Anregung aus dem elektronischen Grundzustand in den Zielzustand gebildet vom zweiten angeregten Schwingungszustand des Donators, 2 - wie in 1 aber mit dem Zielzustand im elektronischen Grundzustand (pump dump scheme), 3 - der Zielzustand wird gebildet vom zweiten angeregten Schwingungszustand des Akzeptors. Einsatz: Zahl N , bei der die relative Kontrolleffizienz den Wert 0.95 erreicht (schwarze Säulen, kann als Komplexität des Kontrollproblems verstanden werden) und Kontrolleffizienz $O(t_f)$ in Prozent (weiße Säulen).

Die eben geschilderten Modelle sind in /MM02/ auch dazu benutzt worden, die Möglichkeit der Übersetzung von solchen Pulsen in das Experiment zu diskutieren, die die Theorie der Optimalen Kontrolle als Lösung festlegt (optimale Pulse). Als experimentelle Realisierung eines Pulsformungs-Systems ist dazu von einer Anordnung ausgegangen worden, die über eine Flüssigkristallelement-Zeile Subpulse eines entsprechend zerlegten Femtosekunden-Pulses bzgl. Ihrer Phase und Amplitude modifiziert. Die Zerlegung entspricht einer Aufteilung des Fourier-transformierten Pulses auf bestimmte Frequenzintervalle. Desto größer diese Aufteilung ist (umso mehr Elemente die Flüssigkristallelement-Zeile enthält), desto flexibler kann sich die Pulsformung gestalten. Zur Prüfung der Qualität, mit der ein solches Verfahren Pulse formen kann, wurde wie folgt verfahren (vgl. /MM02/). In einem ersten Schritt wird mit der Theorie der Optimalen Kontrolle der optimale Puls, der ein gegebenes Kontrollproblem löst, berechnet und Fourier transformiert. Aus einer

Näherungsform dieses Fourier-transformierten Pulses, die sich entsprechend der Zahl N der Elemente der Flüssigkristallelement-Zeile ergibt, erfolgt in einem zweiten Schritt der Aufbau einer Näherungsform des optimalen Pulses aufgebaut. In einem letzten Schritt wird das betrachtete molekulare System nochmals mit diesem genäherten optimalen Puls angeregt. Das Verhältnis η aus der Kontrolleffizienz $O(t_f)$ - erzielt mit dem genäherten Puls und erzielt mit dem nicht genäherten optimalen Puls - erlaubt dann eine Aussage darüber, wie bei gegebenem N das Kontrollproblem lösbar ist. Entsprechende Ergebnisse zur *relativen* Kontrolleffizienz η sind in Abb. 3 zusammengestellt.

Neuere Untersuchungen hatten noch andersgeartete optische Übergänge zum Gegenstand: nicht-resonante Multiphotonübergänge (Übergänge, bei denen zwischen Anfangs- und Endzustand keine resonanten Zwischenzustände liegen). Zur Beschreibung der Laserpuls-Kontrolle solcher Übergänge sind erste Untersuchungen zum Basismechanismus durchgeführt worden /AOG03/. Die Zielstellung war dabei, die Beschreibung in einer solchen Weise zu formulieren, dass die Theorie der Optimalen Kontrolle zum Einsatz gelangen kann. Dazu war erforderlich, eine effektive Kopplung des Moleküls an das Strahlungsfeld in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung einzuführen. Diese berücksichtigt jetzt über Ausdrücke, die nichtlinear in der elektrischen Feldstärke des anregenden Feldes sind, direkt nicht-resonante Multiphoton-Übergänge. Damit kann dann die Theorie der Optimalen Kontrolle angewendet werden. Das Verfahren basiert auf einer Reduktion des Zustandsraumes auf ausschließlich die Zustände, die den Ausgangs- bzw. Endpunkt des nicht-resonanten Multiphoton-Überganges repräsentieren. Alle in diesem Sinne nicht-resonanten Zustände werden herausprojiziert und finden sich nur in effektiven Dipolmomenten wieder /MAO04/.

UP 2: Kontrolle von Elektronentransfer aus oberflächenadsorbierten Molekülen

Die im TP B5 (Willig) durchgeführten Pump-Probe-Messungen zum ultraschnellen Elektronentransfer aus einem Perylen-Molekül in das Leitungsband des Halbleiters TiO_2 wurden in einem Referenzmodell ausführlich studiert. Das Modell basiert auf drei elektronischen Zuständen des Perylens (S_0 -Zustand, S_1 -Zustand und Kation-Zustand), definiert über einer Reaktionskoordinate und dem Kontinuum der Leitungsband-Zustände von TiO_2 . Für die Simulation von Pump-Probe-Messungen ist noch zusätzlich ein weiterer angeregter Zustand des Perylens, in den hinein der Probe-Puls einen Übergang realisiert,

einzuführen. Die Schwingungsfrequenz der Reaktionskoordinate ist als Repräsentant der wesentlichen, am Elektronentransfer beteiligten Perylen-Schwingungen bei 357 cm^{-1} und 421 cm^{-1} ausgewählt worden. Die Reorganisations-Energie für den Übergang in den S_1 -Zustand kann für das vorliegende Modell über existierende Absorptionsmessungen abgeschätzt werden. Das gilt nicht für den Übergang in den Kation-Zustand bzw. in den höher angeregten Zustand des neutralen Perylens. Hier waren entsprechende Anpassungen an gemessene Pump-Probe-Spektren erforderlich /RWM02,RWM03/. Gleiches gilt für die Kopplung des angeregten Perylen-Zustandes an das Bandkontinuum von TiO_2 . Eine Abschätzung über die gemessene Injektionszeit der Ladung von 75 fs war aber möglich. Effekte, verbunden mit einer variablen Zustandsdichte des Leitungsbandes von TiO_2 , fanden ebenfalls eine Berücksichtigung. Als entscheidend stellte sich aber in diesem Zusammenhang heraus, alle von der kontinuierlich verlaufenden Energie des Leitungsbandes abhängige Größen nach orthogonalen Polynomen (Legendre-Polynome) zu entwickeln /RWM02,WM04/. Damit wird die Schwingungs-Wellenfunktionen für das Perylen-Kation und das injizierte Elektron (in einem konkreten Bandzustand) in einen diskreten Satz von Wellenfunktionen überführt. Ihre Anzahl entspricht der jeweiligen Ordnung des zur Entwicklung benutzten Systems von orthogonalen Polynomen. Dies ermöglicht eine diskrete und in ihrer Genauigkeit durch die maximal berücksichtigte Ordnung der Polynome kontrollierbare Erfassung des Kontinuums.

Der Umstand, dass die Elektroneninjektion aus dem S_1 -Zustand von Perylen in das Leitungsband des Halbleiters TiO_2 75 fs beträgt, verweist darauf, dass der Transferprozess jenseits einer nichtadiabatischen Reaktion abläuft. Das bedingt, dass die Ladungsinjektion über eine Propagation der Elektron-Schwingungs-Wellenfunktion des Systems zu beschreiben ist und nicht auf der Basis von Raten-Gleichungen. Die vorgenommene Beschreibungsweise stellt natürlich kein vollständiges Modell zu dem experimentell untersuchten heterogenen Elektronentransfer dar (das soll zukünftigen Untersuchungen vorbehalten sein). Alle wesentlichen Beobachtungen lassen sich damit aber schon sehr gut verstehen. So konnte nachgewiesen werden, dass die im Experimente beobachtete Oszillation der transienten Absorption aus einer variablen TiO_2 Leitungsband-Zustandsdichte folgt. Dagegen demonstrieren Abb. 4 und 5, dass bei Positionierung des S_1 -Zustand von Perylen in der Nähe der (unteren) Leitungsband-Kante vibronische Kohärenzen beobachtbar werden

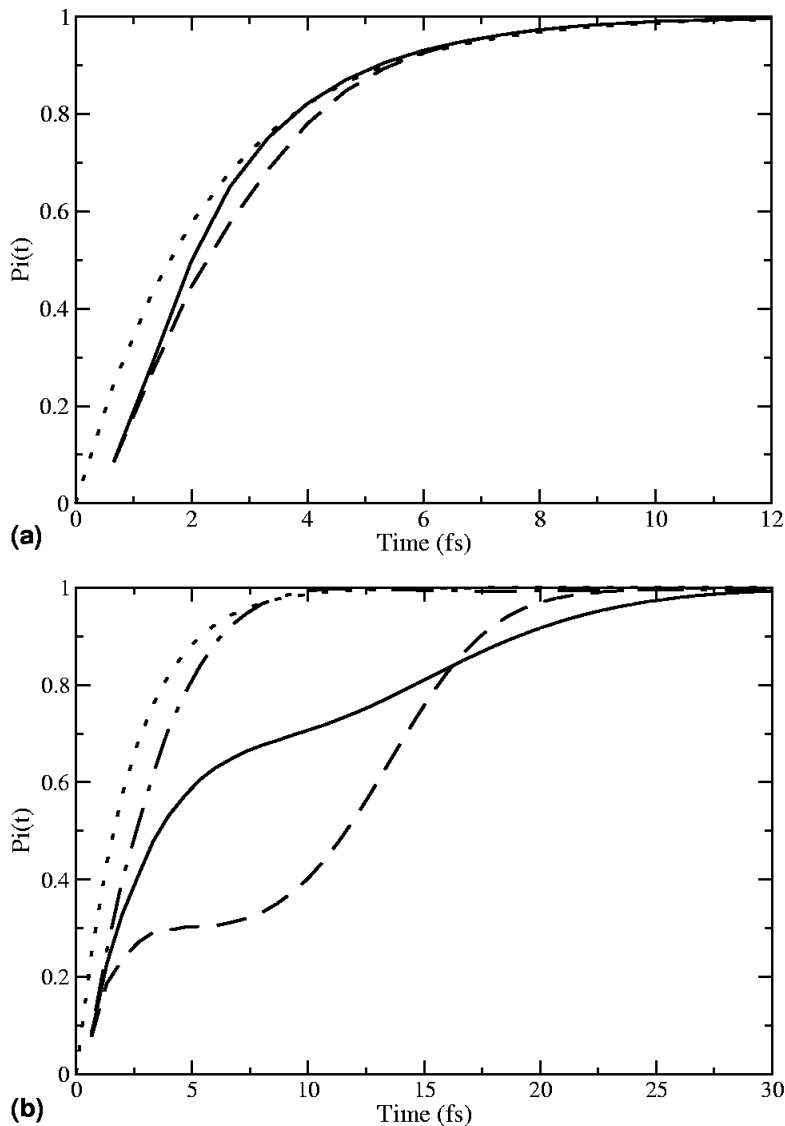


Abbildung 4: Elektron-Besetzungswahrscheinlichkeit des TiO_2 -Leitungsbandes über der Zeit (Anfangszustand: vollständige Besetzung des angeregten Molekülzustandes mit dem zu transferierenden Elektron). Obere Abb.: angeregter Molekülzustand ist 1 eV über der unteren Leitungsbandkante positioniert (Bandbreite 2eV), untere Abb.: angeregter Molekülzustand befindet sich 0.3 eV über der unteren Leitungsbandkante. Volle Linie: Anfangszustand durch den Schwingungsgrundzustand gegeben, gestrichelte Linie: Anfangszustand gegeben durch die in den angeregten elektronische Zustand überführte Schwingungswellenfunktion des elektronischen Grundzustandes, gepunktete Linie: exponentieller Anstieg nach der Goldenen Regel und ohne Schwingungsbeitrag. Strich-Punkt-Linie: Reorganisationsenergie gleich Null.

Erste Untersuchungen sind auch dazu durchgeführt worden, in welcher Weise die Dynamik des betrachteten heterogenen Elektronentransfer-Systems durch Laserpulse kontrolliert werden kann. Dabei zeigte sich, dass eine Stabilisierung des angeregten Perylen-Zustandes und damit ein Hinauszögern des Transferprozesses bzw. eine Vergrößerung der Injektionszeit nur sehr unvollständig gelingt /WM04/. Stellt der S_1 -Zustand von Perylen, der direkt an das

Bandkontinuum von TiO₂ koppelt, bei dem Kontrollprozess nur einen Zwischenzustand dar, so kann der schnelle Zerfall dieses Zustandes in das Kontinuum aber teilweise unterdrückt werden. Dieser Befund ist Ergebnis von Rechnungen zum sogenannten *pump-dump*-Schema, bei dem über die Methode der Optimalen Kontrolle die Besetzung eines verschobener Schwingungs-Zustandes in der Grundzustands-Potentialfläche von Perylen untersucht wurde (vgl. Abb. 6)

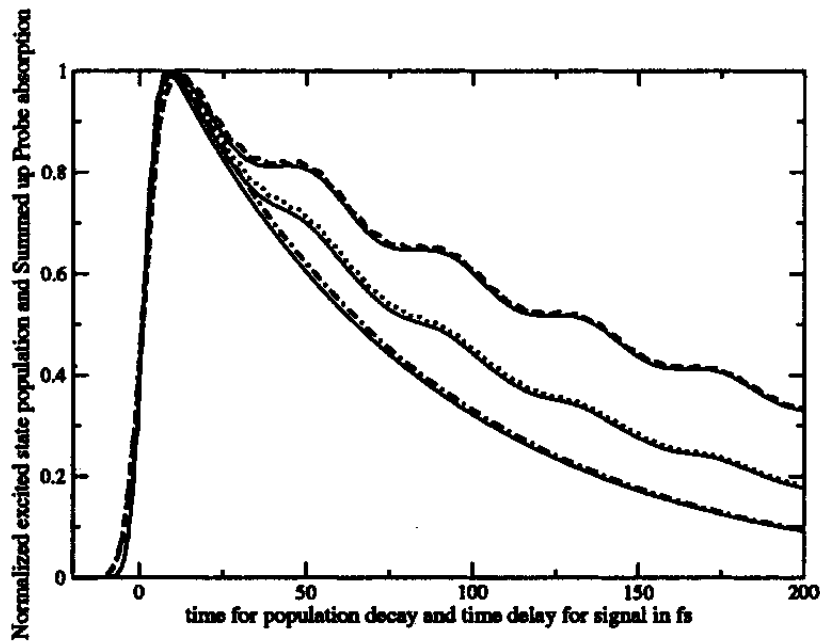


Abbildung 5: Transiente Absorption von Probe-Pulsen - über der zugehörigen Frequenz absummiert und über der delay-Zeit abgetragen. Strich-Punkt-Kurve: angeregter Molekülzustand 1 eV über der unteren Leitungsbandkante positioniert, gepunktete Kurve: angeregter Molekülzustand befindet sich 0.35 eV über der unteren Leitungsbandkante, gestrichelte Kurve: wie gepunktete Kurve, aber mit einer Reorganisationsenergie von 0.4 eV, ausgezogene Kurven: zugehörige Populationen des angeregten Molekülzustandes.

Die ebenfalls ausgeführten Rechnungen zum heterogenen Elektronentransfer bei Vorhandensein von Brückenmolekülen /RWM02/ verweisen erwartungsgemäß auf die Möglichkeit, dadurch die Injektionszeit zu vergrößern. In Ausdehnung der Untersuchungen zum heterogenen Elektronentransfer erfolgte auch ein Studium des Ladungstransport durch molekulare Drähte /BPM03,M02,PMH02,PMH03/.

Erstmals in der Literatur wurde eine konsequente Beschreibung von Effekten der Elektron-Schwingungs-Kopplung basierend auf Potentialflächen für die molekularen Niveaus des

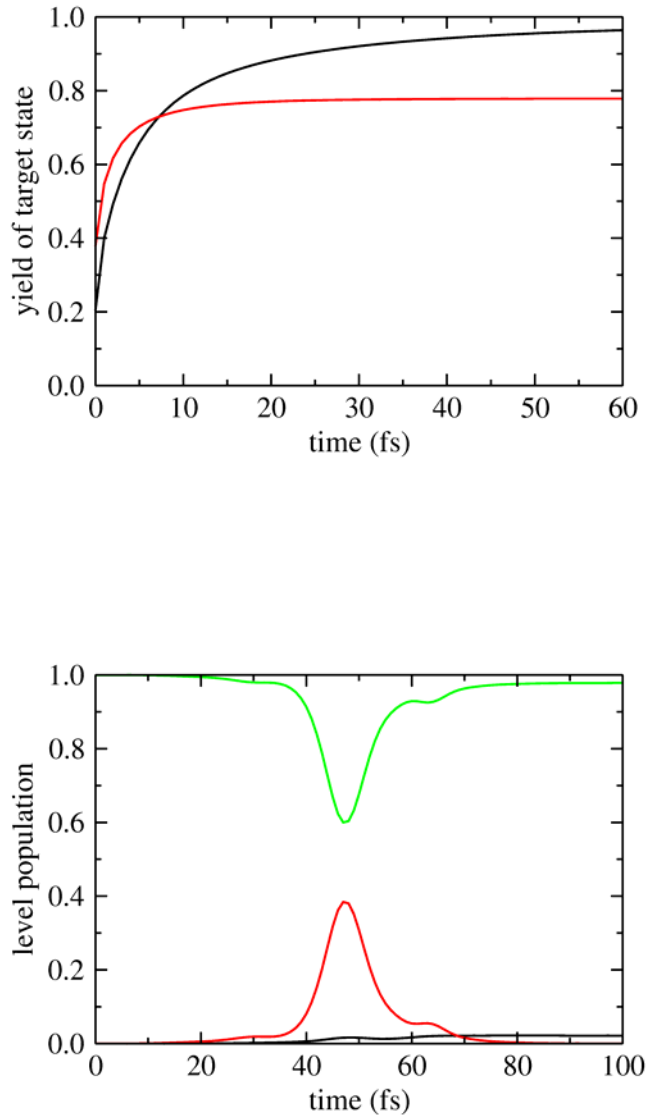


Abbildung 6: Laserpuls Kontrolle von heterogenem Elektronentransfer. Den Zielzustand bildet die in der elektronischen Grundzustands-Potentialfläche verschobene Schwingungs-Grundzustands-Wellenfunktion. Sie soll vollständig realisiert werden zur Zeit $t_f = 100$ fs. Die obere Abbildung zeigt die Kontrolleffizienz $O(t_f)$ über der Zahl der Iterationsschritte zur Lösung des Kontrollproblems. Für den erstgenannten Zielzustand zeigt die untere Abbildung die elektronische Population vom molekularen Grundzustand (obere Kurve), vom angeregten Zustand (untere graue Kurve) und vom Leitungsband (untere schwarze Kurve) über der Zeit und nach dem Abschluss der Iteration des Kontrollproblems.

Drahtes vorgenommen /M02/. Damit erfolgte insbesondere ein Hinausgehen über Theorien, die letztlich in der einen oder anderen Formulierung den Stromfluss durch den molekularen Draht als nichtadiabatischen Hopping-Prozess von Molekülniveau zu Molekülniveau

beschreiben. Das Zusammenspiel von kohärentem und inkohärentem Transfer modifiziert wesentlich die Strom-Spannungs-Charakteristik des Drahtes als auch die Abhängigkeit der selben von der räumlichen Ausdehnung des Moleküls /M02,PMH03/. Einschränkend ist darauf zu verweisen, dass die vorliegende Beschreibung von Prozesse der inelastischen Ladungsträger-Transmission durch molekulare Drähte nur für solche Systeme gültig ist, bei denen die Kopplung an die Nanoelektronen nicht-kovalent erfolgt, also genügend schwach ist.

UP 3: Kontrolle von Exzitonentransfer in Antennensystemen

Wie auch die beiden anderen Unterprojekten hatte sich vorliegendes zum Ziel gesetzt, nicht die Formation von Schwingungswellenpaketen und ihre Steuerung mit z.B. anschließendem Bindungsbruch zu untersuchen. Vielmehr sollte für zukünftige Experimente aufgezeigt werden, ob eine Laserpuls-Steuerung von in Chromophor-Komplexen deponierter Anregungsenergie effizient möglich ist. Als Kandidaten entsprechender Systeme wurden photosynthetische Antennensysteme ausgewählt. Bekanntlich bestehen diese aus Pigment-Protein-Komplexen. Die Pigmente (Chlorophylle und Karotenoide) liegen in einer Trägermatrix aus Proteinen eingebettet in definierten räumlichen Abstand zueinander vor. Sie absorbieren Licht und leiten die sich dadurch gebildete elektronische intramolekulare Anregungsenergie über einen Exziton-Mechanismus an das Reaktionszentrum weiter, wo die primäre Ladungstrennung stattfindet. Gut untersuchte Pigment-Protein-Komplexen sind der LHC2 von höheren Pflanzen, der LH2 von Purpurbakterien, der FMO-Komplex grüner Bakterien und das PS1. Die drei letztgenannten Systeme waren Gegenstand der Untersuchungen.

Pigment-Protein-Komplexen können isoliert und in Lösung vereinzelt spektroskopisch charakterisiert werden. Dieser Umstand als auch das Faktum, dass für einige von ihnen die räumliche Anordnung der Pigmente mit einer Auflösung von weniger als 3 Angstrom bekannt ist, prädestiniert sie für die genannten Untersuchungen. Zwar spielt in den Pigment-Protein-Komplexen auch strukturelle und energetische Unordnung eine Rolle. Sie ist aber nicht so dominant wie in vielen nichtbiologischen Farbstoffaggregaten, die prinzipiell ebenfalls für das Studium der Laserpuls-Steuerung von Anregungsenergie in Frage gekommen wären. Insbesondere dieser Sachverhalt favorisiert gerade Pigment-Protein-Komplexe für das Studium der Laser-Pulskontrolle von Anregungsenergie. Zwar spielen sich

entsprechende Untersuchungen in einem physiologisch nicht wichtigen Bereich der Anregungsintensität ab. Aber die Möglichkeit, durch räumliche oder Zustandslokalisierung gezielt spezielle Transfer- und Relaxationskanäle untersuchen zu können, sollte auch einen vertieften und für die Biologie diese Systeme wichtigen Aufschluss über die Struktur-Funktions-Beziehung gewähren. Letztendlich konnte bei der Untersuchung entsprechender Kontrollprobleme auf großer Erfahrungen bei der Simulation von Frenkel-Exziton-Dynamik in diesen Systeme zurückgegriffen werden /RMK02/.

Die bisher erfolgten Untersuchungen konzentrierten sich wesentlich auf die Frage, ob eine räumliche Lokalisierung von Anregungsenergie in einem einzelnen Chromophor möglich ist. Was dabei grundsätzlich zu leisten ist, kann wie folgt verstanden werden: In den meisten Pigment-Protein-Komplexen liegt der Abstand zwischen den Chromophoren unter 10 Angstrom. Damit wird ein Coulomb-Wechselwirkungs-Mechanismus wesentlich, der die Anregungsenergie eines einzelnen Chlorophylls als quantenmechanischen Superpositions-Zustand über den gesamten Komplex verteilt. Es haben sich Frenkel-Exzitonen als elektronische Eigenzustände des Systems ausgebildet. Damit ist aber offensichtlich, dass die Superposition von Exziton-Zuständen, also die Formation eines Exzitonen-Wellenpaketes, unter Umständen zu einer vollständigen Lokalisierung von Anregungsenergie führen kann. Da dieser *räumlich* an einem Chlorophyll lokalisierte Zustand sich nicht als stabil erweist, ist die Problemstellung die, die Lokalisierung zu einem bestimmtem Zeitpunkt zu vollziehen. In dieser Darstellung zeigt die Lokalisierung von Anregungsenergie große Ähnlichkeit mit dem, was bei der Bildung eines Schwingungswellenpaketes zu leisten ist. Durch (ultraschnelle) optische Anregung sind Eigenzustände des Systems so zu superponieren, dass sich ein gewünschter Nichteigenzustand ausbildet. Auch ist offensichtlich, dass die Oszillatorstärke möglichst gleichmäßig über alle Exziton-Zustände verteilt sein sollte. Nur dann ist eine flexible Formung von verschiedenen Überlagerungs-Zuständen vollziehbar. Systeme mit hoher Symmetrie (wie kettenförmige Farbstoffaggregate oder der ringförmige LH2) sind für die beabsichtigten Untersuchungen eher ungeeignet.

Die Verfolgung dieses Ziels in Frenkel-Exzitonen-Systemen ist mit spezifischen Problemen verbunden. Einmal ist zu beachten, dass mit zunehmender Anregungsintensität weitere Zustände populiert werden können. Das führt auf die Ausbildung von Multiexziton-

Zuständen, welche berücksichtigen, dass sowohl mehrere Chromophore gleichzeitig in einem Komplex angeregt werden können als auch höhere elektronische Zustände der einzelnen Chromophore. Als erste höhere angeregte Zustände sind Zwei-Exziton-Zustände gut charakterisiert. Weiterhin ist aber den diverser Energielaxations- und Dephasierungs-Mechanismen Rechnung zu tragen. Effekte der Exziton-Schwingungskopplung können in Antennensystemen über eine Multiexziton-Dichtematrixtheorie erfasst werden /RMK02/. Die Dissipation wird dabei über einen entsprechend formulierten Redfield-Tensor charakterisiert. Dieser seinerseits formuliert sich über Spektraldichten, die im wesentlichen der Ankopplung niederfrequenter Proteinschwingungen Rechnung tragen. Bei der Anregung von Zwei-Exziton-Zuständen ist der Prozess der Exziton-Exziton-Annihilation mit einzubeziehen. Das ist im Rahmen der Multiexziton-Dichtematrixtheorie in /BHS01,MB02,BM03,BM04/ vollzogen und auf den LH2 angewendet worden.

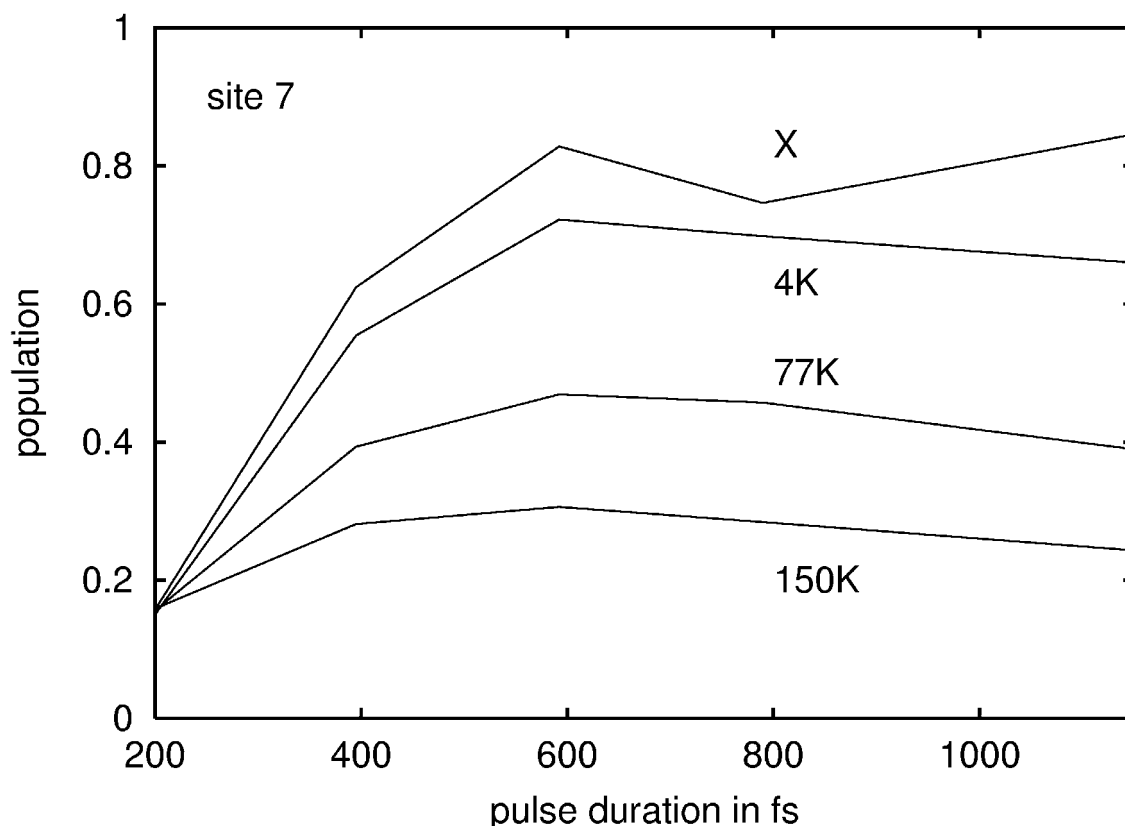


Abbildung 7: Laserpuls-Kontrolle des Anregungsenergietransfers im FMO-Komplex des photosynthetischen Apparates grüner Bakterien. Zielzustand ist das bei 12460 cm^{-1} energetische gelegene Chromophor ($m=7$ nach der Standardzählung, höchste Energie im FMO-Komplex bei 12600 cm^{-1} und niedrigste bei 12160 cm^{-1}). Dargestellt ist die Kontrolleffizienz $O(t_f)$ über t_f (identisch mit der Pulslänge des Kontrollpulses). Oberste Kurve: keine Dissipation, restliche Kurven: Ankopplung an die Proteinschwingungen und Auswahl verschiedener Temperaturen.

Bei der Exziton-Exziton-Annihilation wird in einem ersten Reaktionsschritt die Energie zweier Exzitonen in einem einzelnen Chromophor in einen höheren intramolekularen Anregungszustand eines einzelnen Chromophors umgewandelt. Eine schnelle interne Konversion (in Chlorophyllen auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala) führt zurück auf den ersten angeregten Zustand. Es verbleibt nach Ablauf der Reaktion nur ein Exziton. Im Rahmen der Multiexziton-Theorie stellt sich dieser Prozess dar als strahlungsloser Übergang aus der Zwei-Exzitonen-Mannigfaltigkeit in die der Ein-Exzitonen-Zustände. Wesentlich war dabei eine Formulierung der Theorie, die es erlaubt den Prozess der internen Konversion korrekt zu erfassen. Die dazu notwendige Modifizierung der Dichtematrixtheorie ist in [BM03] im Detail

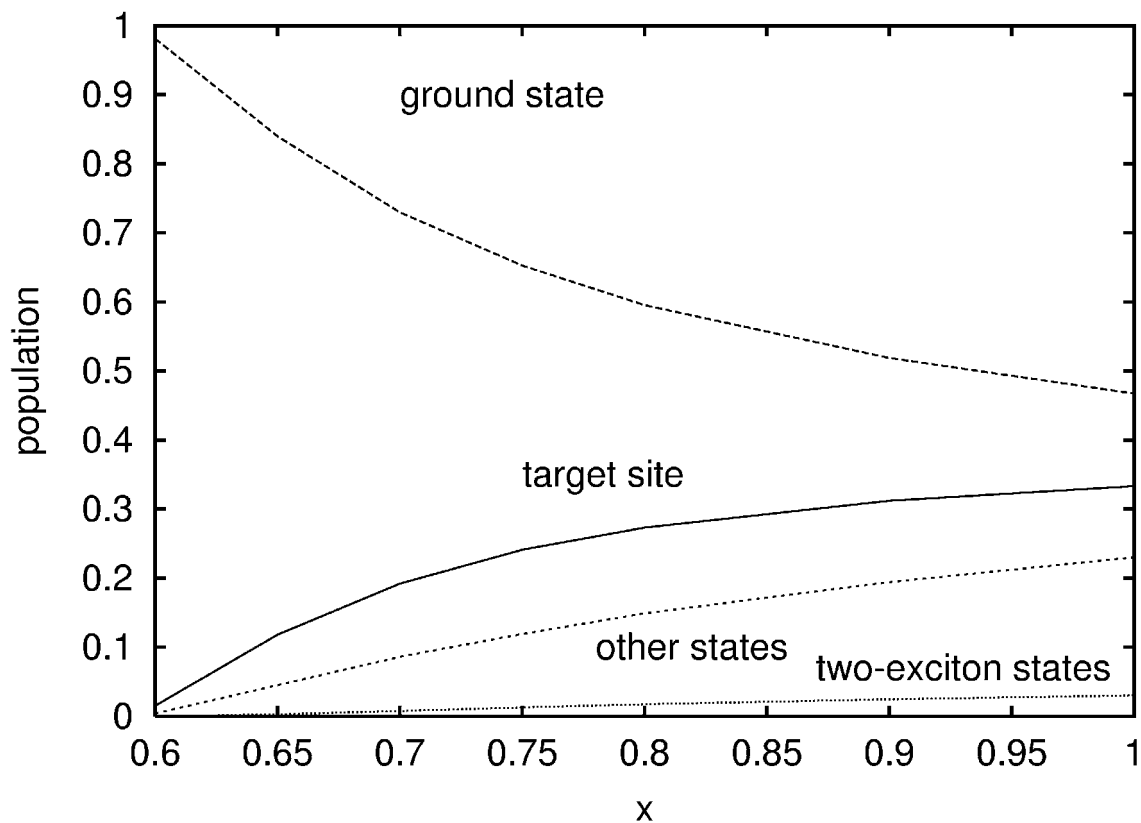


Abbildung 8: Laserpuls-Kontrolle des Anregungsenergietransfers im FMO-Komplex des photosynthetischen Apparates grüner Bakterien bei Berücksichtigung von Zwei-Exzitonen-Zuständen. Dargestellt sind die Besetzungen verschiedener Zustände über dem Anteil x , mit dem das Chromophor $m = 7$ im Zielzustand vertreten ist ($1-x$ legt die Wahrscheinlichkeit dafür fest, dass der Komplex sich im Grundzustand befindet). Die relative Kontrolleffizienz (Besetzung des Zielzustandes geteilt durch die Gesamtpopulation der Ein-Exziton-Zustände, hier target state plus other states) sinkt von 76% bei $x = 0.6$ auf 59% bei $x = 1$.

dargestellt. Der Redfield-Tensor erhält dann Elemente, die proportional zur Rate der internen Konversion der einzelnen Chlorophylle sind. Weiterhin geht noch ein Ausdruck ein, der den

Überlapp der Zwei-Exzitonen-Wellenfunktion mit der Ein-Exzitonen-Wellenfunktion beinhaltet. Entsprechende Pump-Probe-Experimente, die die Gruppe von Prof. Sundström (Lund) am LH2 ausgeführt hatte, konnten damit erfolgreich simuliert werden /BHS01/. Die frequenz aufgelöste transiente Absorption wurde in /BM04/ detailliert analysiert.

Auf dieser Verbesserung der Multiexziton-Theorie aufbauend konnte in /BM04a,BM04b/ die Lokalisierung von Anregungsenergie im FMO-Komplex /MB04a/ und im PS1 /BM04b/ untersucht werden. Der FMO-Komplex in seiner monomeren Form besteht aus Bakterichlorophyll-Molekülen in einer nichtregulären räumlichen Anordnung. Daher ist hier keine wie etwa im LH2 vorhandene symmetriebedingte Reduktion der Oszillatorstärke auf wenige Exziton-Zustände zu erwarten. (Der LH2 wurde aber deshalb untersucht, weil für ihn aktuelle Experimente zur Exziton-Exziton-Annihilation vorlagen.) Die 28 Zwei-Exzitonen-Zustände zu berücksichtigen, stellte auch kein größeres Problem dar. Abb. 7 zeigt, dass eine Lokalisierung von Anregungsenergie in einem Chromophor ($m = 7$ nach der Standardzählung) möglich ist. Die Population des Zielzustandes steigt mit wachsender Länge des anregenden Pulses, wird aber deutlich durch Effekte der Anregungsenergie-Dissipation beeinträchtigt. Kann dafür gesorgt werden, dass der Chromophor-Komplex-Grundzustand nicht zu stark entleert wird (bis ca. 50%), dann beeinflussen Zwei-Exziton-Zustände die Anregungsenergie-Lokalisation nicht sehr stark (vgl. Abb. 8).

Zur Beschreibung von Anregungsenergie-Lokalisation im PS1 musste zunächst ein passendes Exziton-Modell geschaffen werden. Das PS1 mit 96 Chlorophyll-Molekülen wurde vor wenigen Jahren bzgl. seiner räumlichen Struktur neu und mit einer deutlich höheren Auflösung charakterisiert [9]. Wegen der erheblich größeren Ausdehnung im Vergleich zum (monomeren) FMO-Komplex ist das PS1 besonders geeignet, die Idee der Laserpuls-Kontrolle von Anregungsenergie und ihrer räumlichen Lokalisation zu demonstrieren. Allerdings ermöglicht die große Zahl von Zwei-Exzitonen-Zuständen (4656) es nicht, diese in den Simulationen zu berücksichtigen. Die eigentliche Herausforderung stellte hier aber zunächst die Schaffung eines verlässlichen Exzitonen-Modells dar. Zwar liefern die Strukturdaten genau Aussagen zum Abstand und der gegenseitigen Orientierung der Chlorophylle. Damit kann auch die gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung, die verantwortlich für die Ausbildung von Exzitonen-Zuständen ist, sehr gut berechnet werden.

Die jeweilige Proteinumgebung der Chlorophylle bedingt aber, dass sich die elektronischen Energieniveaus etwas voneinander unterscheiden (Ausbildung von sogenannten *site*-Energien). Diese können zum einen berechnet werden [10], oder man versucht, sie über eine Anpassung an gemessene Spektren zu bestimmen. Das ist in /BSN04/ in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. van Grondell (Amsterdam) vorgenommen worden (Abb. 9). Da eine Anpassung von ausschließlich nur einem Absorptionsspektrum die Ergebnisse noch sehr unbestimmt gelassen hätte, wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen herangezogen und ergänzt durch Spektren des linearen und zirkularen Dichroismus. Die Temperaturabhängigkeit konnte über ein mikroskopisches Modell der homogenen Linienbreite (basierend auf der Exziton-Schwingungs-Wechselwirkung) eine Berücksichtigt erfahren. Inhomogene Verbreiterung konnte allerdings erst nach der Anpassung der Spektren erfasst werden. Die Anpassung basierte auf einem simultanen Fit der genannten Spektren unter Benutzung eines genetischen Algorithmus. Darauf basierend sind in /BM04b/ erste Möglichkeiten vorgeschlagen worden, wie im Experimente ein spezielles Molekül im Komplex anzuregen wäre.

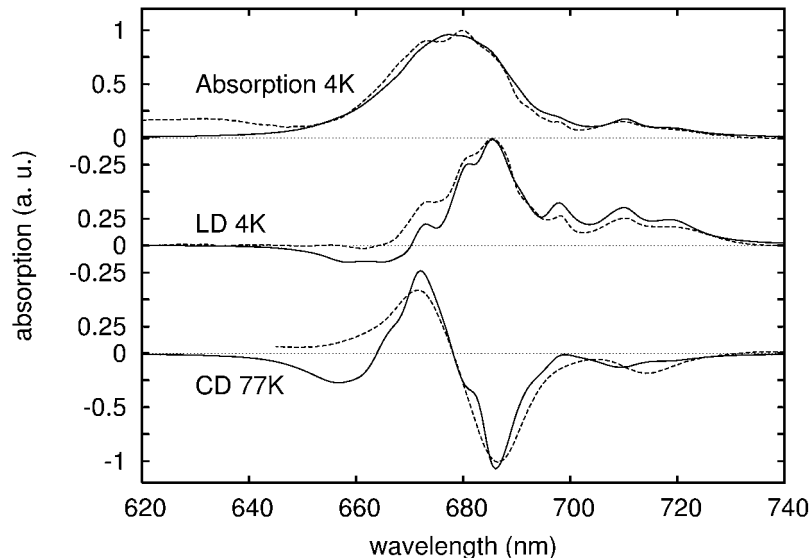


Abbildung 9: Spektren der linearen Absorption, des linearen Dichroismus (LD) und des zirkularen Dichroismus (CD) für das PSI. Ausgezogene Kurven: berechneten Spektren, gestrichelte Kurven: gemessene Spektren. Die Anpassung der berechneten Spektren erfolgte über einen genetischen Algorithmus, der das Festlegen der geeignetsten Anregungsenergien der einzelnen Chromophore regelt.

Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches und offene Fragen

Alle im vorliegenden TP des Sfb 450 vorgenommene Arbeiten ordnen sich in intensive Untersuchungen anderer nationaler und internationaler Gruppen ein. Dabei findet das Zusammenspiel von Laserpuls-Kontrolle und Dissipation erst langsam eine entsprechende Aufmerksamkeit (z.B. [11,12]). Dagegen hat man sich in [13-15] intensiv darum bemüht, einen Zusammenhang zwischen der Theorie der Optimalen Kontrolle und entsprechenden Experimenten herzustellen. Der Zugang ist allerdings reziprok zu dem in /MM02/ eingeschlagenen Weg. In Ref. [13-15] wurde versucht, die durch das Experiment auferlegten Nebenbedingungen direkt in die Lösung des Kontrollproblems mit der Methode der Optimalen Kontrolle einzubauen (vgl. auch [4]).

Das System "Chromophor auf TiO_2 " wurde in verschiedenen Elektronenstruktur-Rechnungen beschrieben (z.B. [16,17]). Eine Simulation ultraschneller Spektren oder eine Lösung von Kontrollproblemen findet sich aber bisher nicht in der Literatur (in [17] ist lediglich eine nichtadiabatische MD Simulation der Ladungsinjektion vorgestellt worden). Die Methode der Polynomentwicklung zur geeigneten Diskretisierung von Kontinua /RWM02,RWM03WM04/ ist zwar aus der Theorie von Photoionisations-Spektren bekannt [18], fand aber zur Beschreibung von heterogenem Elektronentransfer in der internationalen Literatur keine Verwendung.

Inelastische Effekte der Ladungstransmission durch molekulare Drähte haben erst kürzlich in Fortführung dessen, was in /M02/ vorgeschlagen worden ist, eine Untersuchung erfahren [19]. (Die Autoren müssen ihre Theorie aber auf Systeme beschränken, bei denen die relevanten molekularen Niveaus des Drahtes weit oberhalb der Fermi-Energien der Elektroden liegen.) Aufheizungseffekte des Drahtes durch inelastischen Ladungstransport sind in einer auf makroskopischen Konzepten beruhenden Theorie bereits in [20] studiert worden. Auf die großer Bedeutung solcher Effekte ist auch in [21] verwiesen worden.

Die Schaffung eines Exziton-Modells für das PS1 führt die in [22] bereits vorgenommenen Rechnungen fort. Unsere Untersuchungen sind komplementär zu den Rechnungen von Fleming und Mitarbeitern [10], die auf der quantenchemischen Bestimmung der einzelnen Chlorophyll-Anregungen bei Einbeziehung der näheren Proteinumgebung basieren.

Allerdings gelingt damit eine deutlich schlechtere Reproduktion der optischen Absorption. Da in den eigenen Untersuchungen verschiedene Spektren angepasst wurden, reduziert sich die Unbestimmtheit des benutzten Verfahrens zur Festlegung von 96 Energiewerten deutlich im Vergleich zu einer Herangehensweise, bei der nur ein einzelnes Spektrum angepasst wird. Insbesondere gestattet der Zugang auch - basierend auf einer mikroskopischen Theorie der homogenen Linienbreite - Spektren zu verschiedenen Temperaturen anzupassen bzw. zu vergleichen. Anregungsenergie-Steuerung hat auch bereits in Experimenten zum LH2 von Purpurbakterien eine Untersuchung erfahren [23].

Zusammenarbeit im Sfb

Das vorliegende Projekt plante eine Zusammenarbeit mit den experimentellen Teilprojekten TP B1 (Ernsting), TP B3 (Stehlik/Diller) und TP B5 (Willig). Durch Probleme beim Studium von Prozessen des intramolekularen Doppelprotontransfers bedingt wurden im TP B1 andere Fragestellungen verfolgt. Die Untersuchungen im UP 1 des vorliegenden Teilprojektes hatten allgemein Fragen der *Kontrolle ultraschneller Elektronentransfer-Reaktionen*. Anzumerken ist, dass damit aber eine gute Grundlage für die mit dem TP B1 zukünftig gemeinsam ausführenden Untersuchungen geschaffen wurde. Die Zusammenarbeit mit dem TP B5 verlief wie geplant, was durch diverse gemeinsame Publikationen belegt ist. Bedingt durch die Wegberufung von Prof. Diller sind im TP B3 keine Experimente zur Kontrolle von Anregungsenergie-Dynamik in biologischen Antennensystemen ausgeführt wurden. Eine Zusammenarbeit mit experimentellen Gruppen zur Lösung der im eigenen UP 3 gestellten Aufgaben erfolgte außerhalb des Sfb 450 (Prof. Sundström, Lundt, Prof. van Grondelle, Amsterdam). Mit dem TP C1 wurden erste Untersuchungen zu nicht-resonanten Multiphoton-Übergängen durchgeführt, was durch die gemeinsame Publikation /AOG03/ dokumentiert wird. Es ist vorgesehen, die Bearbeitung dieser Fragestellungen in Kooperation mit dem TP C1 fortzusetzen.

Literatur

- [1] Y. Ohtsuki, W. Zhu and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **110**, 9825 (1999).
- [2] Kent Wilson Festschrift, *J. Chem. Phys. A* **103**, 10021 (1999).
- [3] S. A. Rice and M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics*, (Wiley, New York, 2000).
- [4] Special issue on laser pulse control, *Chem. Phys.* **267**, (2001).
- [5] Schirrmeister and V. May, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 3838 (1998).
- [6] Y. Dakhnovskii, *J. Chem. Phys.* **100**, 6492 (1994).
- [7] Y. Dakhnovskii and R. D. Coalson, *J. Chem. Phys.* **103**, 2908 (1995).
- [8] Y. Dakhnovskii, D. G. Evans, H. J. Kim and R. D. Coalson, *J. Chem. Phys.* **103**, 5461 (1995).
- [9] P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauss, *Nature* **909**, 411 (2001)
- [10] A. Damjanovic, H. M. Vaswani, P. Fromme, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10251 (2002).
- [11] W. Zhu and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **118**, 6751 (2003).
- [12] Y. J. Yan (personal communication).
- [13] K. Sundermann and R. de Vivie-Riedle, *J. Chem. Phys.* **110**, 1896 (1999).
- [14] R. de Vivie-Riedle and K. Sundermann, *Appl. Phys. B* **71**, 285 (2000).
- [15] Th. Hornung, M. Motzkus, and R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev A* **65**, 021403 (2002).
- [16] P. Persson, R. Bergström, and S. Lunell, *J. Phys. Chem.* **104**, 10348 (2000).
- [17] W. Stier and O.V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8047 (2002).
- [18] M. Seel and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **95**, 7806 (1991).
- [19] A. Troisi, M. A. Ratner, and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **118**, 6072 (2003).
- [20] D. Segal and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **117**, 3915 (2002).
- [21] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [22] M. Byrdin, P. Jordan, N. Krauss, P. Fromme, D. Stehlik, and E. Schlodder, *Biophys. J.* **433**, 83 (2002).
- [23] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus, *Nature* **417**, 533 (2002).

Eigene Publikationen

Vorbemerkungen:

In der Literaturliste für das Jahr 2001 tauchen auch Arbeiten auf, die in dem Bericht zur vorhergehenden Förderperiode als eingereicht deklariert wurden (/MM01,MM01a,MM01b,MM01c,RWM01,WMF01/. Sie sind hier nochmals benannt, um ihr Erscheinen zu belegen. Die nicht kontinuierliche Besetzung der zum vorliegenden Projekt gehörigen Stellen hat weiterhin dazu geführt, dass einige Fragestellungen erst im letzten halben Jahr bearbeitet wurden. Dementsprechend enthält die Publikationsliste für 2004 eine Reihe zwar eingereichter aber noch nicht erschienener Arbeiten.

2001

- /BHS01/ B. Brüggemann, J. L. Herek, V. Sundström, T. Pullerits and V. May, *Microscopic Theory of Exciton Annihilation: Application to the LH2 Antenna System*, J. Phys. Chem. B **105**, 11391 (2001).
- /MM01/ T. Mancal and V. May, *Laser Pulse Control of Ultrafast Electron Transfer Reactions*, Euro. Phys. J. D **14**, 173 (2001).
- /MM01a/ Th. Mancal and V. May, *Non-Markovian Dissipation of Molecular Vibrational Energy via Multi-Quantum Processes*, Chem. Phys. Lett. **334**, 179 (2001).
- /MM01b/ Th. Mancal and V. May, *Retardation Effects in the Dynamics of Open Molecular Systems*, Chem. Phys., Special Issue *Quantum Dynamics of Open Systems*, **268**, 201 (2001).
- /MM01c/ Th. Mancal and V. May, *Interplay of Non-Markovian Dissipation and Ultrafast Optical State Preparation in Molecular Systems: The Laguerre Polynomial Method*, J. Chem. Phys. **114**, 1510 (2001).
- /RWM01/ S. Ramakrishna, F. Willig, and V. May, *Decay of Vibronic Coherences into a Finite Electron-Vibronic Quasicontinuum*, J. Chem. Phys. **115**, 2743 (2001).
- /RMK02/ Th. Renger, V. May, and O. Kühn, *Ultrafast Excitation Energy Transfer Dynamics in Photosynthetic Pigment--Protein Complexes*, Phys. Rep. **343**, 137 (2001).
- /WMF01/ J. Weiß, V. May, V. Farztdinov and N. P. Ernsting, *Frequency and Time Domain Analysis of Excited State Intramolecular Proton Transfer. Double Proton*

Transfer in 2,5-bis(2-benzoxazolyl)-hydroquinone ?, Chem. Phys. Lett. **346**, 503 (2001).

2002

- /M02/ V. May: *Electron Transfer through a Molecular Wire: Consideration of Electron-Vibrational Couplings within the Liouville Space Pathway Technique*, Phys. Rev. B **66**, 245411 (2002).
- /MB02/ V. May and B. Brüggenmann, *Microscopic Theory of Exciton Annihilation: Application to the LH2 Antenna System*, in "Femtochemistry and Femtobiology", A. Douhal, J. Santamaria (eds.) (World Scientific, Singapore, 2002), p. 820.
- /MKM02/ T. Mancal, U. Kleinekathöfer and V. May, *Femtosecond Laser Pulse Control of Electron Transfer*, J. Chem. Phys. **117**, 636 (2002).
- /MM02/ T. Mancal and V. May, *Optimal Control Theory of Ultrafast Molecular Dynamics: Are the Results of Interest for the Experiment?*, Chem. Phys. Lett. **362**, 407 (2002).
- /MM02a/ T. Mancal and V. May: *Optimal Control Theory of Molecular Dynamics: A Comparative Approach to Characterize the Complexity of the Control Task*, in "Femtochemistry and Femtobiology", A. Douhal, J. Santamaria (eds.) (World Scientific, Singapore, 2002), p. 604.
- /PMH02/ E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Controlling Electron Transfer Processes Through Short Molecular Wires*, Chem. Phys. **281**, 211 (2002).
- /RWM02/ S. Ramakrishna, F. Willig, and V. May, *Bridge Mediated Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer*, Chem. Phys. Lett. **351**, 242 (2002).
- /SBR02/ J. Schütze, B. Brüggenmann, Th. Renger, and V. May, *Theory of Linear Absorption Spectra of Biological and Non-Biological Chromophore Complexes*, Chem. Phys. **275**, 333 (2002).

2003

- /AOG03/ D. Ambrosek, M. Oppel, L. Gonzalez, and V. May, *Theory of Ultrafast Nonresonant Multi-Photon Transitions: Basics and Application to CpMn(CO)₃*, Chem. Phys. Lett. **380**, 536 (2003).

- /BM03/ B. Brüggemann and V. May, *Exciton Exciton Annihilation Dynamics in Chromophore Complexes. 1. Multiexciton Density Matrix Formulation*, J. Chem. Phys. **118**, 746 (2003).
- /BPM03/ L. Bade, E. G. Petrov, and V. May, *On the Theory of Nonadiabatic Bridge-Mediated Electron Transfer: Influence of Structural and Energetic Disorder*, Euro. Phys. J. D **26**, 187 (2003).
- /PMH03/ E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi: *Spin-Boson Model Description of Electron Transmission through a Molecular Wire: The Wire-Length Dependence of the Interelectrode Current*, special issue "The Spin-Boson Problem: From Electron Transfer to Quantum Computing", Chem. Phys. **296**, 251 (2003).
- /RWM03/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, and A. Knorr, *Femtosecond Spectroscopy of Heterogeneous Electron Transfer: Extraction of Excited State Population Dynamics from Pump-Probe Signals*, J. Phys. Chem. B **107**, 607 (2003).

2004

- /BM04/ B. Brüggemann and V. May, *Exciton Exciton Annihilation Dynamics in Chromophore Complexes. 2. Application to the LH2 Antenna*, J. Chem. Phys. (in press).
- /BM04a/ B. Brüggemann and V. May, *Ultrafast Laser Pulse Control of Exciton Dynamics: A Computational Study on the FMO Complex*, J. Phys. Chem. B, special issue honoring the work of Gerald J. Small (submitted).
- /BM04b/ B. Brüggemann and V. May, *Controlling Excitonic Wavepacket Motion in the PSI Core--Antenna System*, Chem. Phys. Lett., (submitted).
- /BSN04/ B. Brüggemann, K. Sznee, V. Novoderezhkin, R. van Grondelle and V. May, *From Structure to Dynamics: Modeling the photosynthetic antenna system of PSI*, J. Phys. Chem. B, (submitted).
- /KM04/ A. Kaiser and V. May, *Optimal Control Theory with a Target State Distributed in Time: The Pump-Probe Scheme* (submitted).
- /MAO04/ V. May, D. Ambrosek, M. Ooppel, and L. Gonzalez, *Theory of Ultrafast Nonresonant Multi-Photon Transitions in Molecular Systems: 1. Basics*, (submitted).
- /WM04/ L. Wang and V. May, *Laser Pulse Control of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer*, J. Chem. Phys. (submitted).

Weitere Veröffentlichungen im Sfb

/MK04/ V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer in Molecular Systems*,
2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Berlin (2004).

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojekts C3 in der Förderperiode 2001-2004

Tomas Mancal (7/01 bis 12/02)

Ben Brüggemann (9/02 bis 12/03)

Dr. Andreas Kaiser (8/03 bis 6/04)

Dr. Luxia Wang (8/03 bis 6/04)

Dissertationen

- | | |
|-----------------|---|
| Linden, Olav | Zur dissipativen Dynamik von Ein- und Zwei-Teilchen Systemen in molekularen Komplexen |
| Mancal, Tomas | Laser Pulse Control of Dissipative Dynamics in Molecular Systems |
| Brüggemann, Ben | Exziton Dynamics in Photosynthetic Antenna Systems
(Fertigstellung 03/2004) |

Diplomarbeiten

- | | |
|-------------|--|
| Bade, Livia | Zum Einfluss von Unordnungseffekten auf den Brückenmolekül-assistierten Elektronentransfer in Donator-Akzeptor-Komplexen |
|-------------|--|