

MOLEKÜLPHYSIK (MO)

Prof. Dr. Eberhard Riedle
 Lehrstuhl für BioMolekulare Optik
 Department für Physik
 Universität München
 Oettingenstrasse 67
 80538 München
 E-Mail: eberhard.riedle@physik.uni-muenchen.de

Der Fachverband Molekülphysik unterstützt auf der Tagung 2005 zwei fachübergreifende Symposien. Zu jedem der beiden Symposien, die in je zwei Sitzungen mit Hauptvorträgen veranstaltet werden, gehört noch eine Fachsitzung mit eingereichten Beiträgen.

Das Einstein Symposium "Der Photoeffekt im Licht neuester Forschung (SYPE)" wird gemeinsam von den Fachverbänden A, MO, HL und O organisiert. Die Sitzungen finden am Freitag, 4. März, 14:00 - 16:00 und 16:30 - 19:00 im HU Senatssaal statt. Die zusätzliche Sitzung ist MO 11, Freitag, ab 10:15.

Das Symposium "Heteronuclear cold molecules (SYCM)" wird gemeinsam von den Fachverbänden MO und Q organisiert. Die Sitzungen finden am Samstag, 5. März, 11:15 - 13:15 und 14:30 - 16:30 im HU Audimax statt. Die zusätzliche Sitzung ist MO 21, Samstag, ab 8:30.

ÜBERSICHT DER HAUPTVORTRÄGE UND FACHSITZUNGEN
 (Hörsäle HU 2091 und HU 2097)

Hauptvorträge

MO 11.1	Fr	10:15	(HU 3075)	Partial cross sections and β-parameters of doubly excited helium , <u>R. Püttner</u> , Y. H. Jiang, M. Braune, R. Hentges, J. Viehhaus, M. Poiguine, U. Becker, J.-M. Rost, G. Kaindl
MO 11.2	Fr	10:45	(HU 3075)	Der Photoeffekt bei levitierten Partikeln , <u>Burkhard Langer</u> , Michael Grimm, Christina Graf, Toralf Lischke, Stefan Schlemmer, Wolf Widdra, Uwe Becker, Dieter Gerlich, Eckart Rühl
MO 12.1	Fr	14:00	(HU 2091)	Initial electron donor and acceptor in isolated Photosystem II reaction centers identified with femtosecond midinfrared spectroscopy , <u>M. L. Groot</u> , N. Pawlowicz-Wereszczynska, L. J.G.W. van Wilderen, J. Breton, I. H.M. van Stokkum, R. van Grondelle
MO 14.1	Fr	16:30	(HU 2091)	The geometric and electronic structure of simple metal clusters , <u>Bernd v. Issendorff</u>
MO 31.1	Mo	10:15	(HU 2091)	Nuclear wavepacket motion in ultrafast chemical reactions in solution , <u>Tahei Tahara</u> , Satoshi Takeuchi, Kunihiko Ishii
MO 33.1	Mo	14:00	(HU 2091)	Zweidimensionale Spektroskopie elektronischer Kopplungen , <u>Tobias Brixner</u> , Jens Stenger, Minhaeng Cho, Harsha Vaswani, Robert E. Blankenship, Graham R. Fleming

MO 41.1	Di	10:15	(HU 2091)	Molecular dynamics following resonant core excitation, <u>Maria Novella Piancastelli</u>
MO 41.2	Di	10:45	(HU 2091)	Infrarotspektroskopie an Molekülen in Heliumclustern, <u>Klaus von Haefen</u> , Stephan Rudolph, Anja Metzeltin, Andreas Rüdiger, Martina Havenith
MO 41.3	Di	11:15	(HU 2091)	Anwendung genetischer Algorithmen zur automatisierten Zuordnung rotationsaufgelöster Spektren, <u>Michael Schmitt</u> , W. Leo Meerts

Fachsitzungen

MO 11	Photoionisation	Fr	10:15–12:30	HU 3075	MO 11.1–11.7
MO 12	Biomolecules I	Fr	14:00–16:00	HU 2091	MO 12.1–12.7
MO 13	He and Molecular Clusters	Fr	14:30–16:00	HU 2097	MO 13.1–13.6
MO 14	Clusters of Atoms and Small Molecules	Fr	16:30–18:30	HU 2091	MO 14.1–14.7
MO 15	Biomolecules II	Fr	17:00–18:45	HU 2097	MO 15.1–15.7
MO 21	Heteronuclear Cold Molecules	Sa	08:30–10:00	HU 2091	MO 21.1–21.6
MO 22	Poster I	Sa	10:30–12:30	Poster HU	MO 22.1–22.30
MO 23	Femtosecond Spectroscopy	Sa	14:00–16:00	HU 2091	MO 23.1–23.8
MO 24	Theory I	Sa	14:00–16:15	HU 2097	MO 24.1–24.9
MO 31	Ultrafast Photochemistry	Mo	10:15–12:30	HU 2091	MO 31.1–31.8
MO 32	Scattering and Energy Transfer	Mo	10:45–12:30	HU 2097	MO 32.1–32.7
MO 33	Quantum Control I	Mo	14:00–16:00	HU 2091	MO 33.1–33.7
MO 34	Theory II	Mo	14:30–16:00	HU 2097	MO 34.1–34.6
MO 35	Quantum Control II	Mo	16:30–18:00	HU 2091	MO 35.1–35.6
MO 36	Experimental Techniques	Mo	16:30–18:15	HU 2097	MO 36.1–36.7
MO 41	Hauptvorträge	Di	10:15–11:45	HU 2091	MO 41.1–41.3
MO 42	Poster II	Di	14:00–16:00	Poster HU	MO 42.1–42.27
MO 43	Ultrafast Processes	Di	16:30–18:45	HU 2091	MO 43.1–43.9
MO 44	Novel Spectroscopies	Di	16:30–18:00	HU 2097	MO 44.1–44.6

Mitgliederversammlung des Fachverbands Molekülphysik

Di 11:45–12:30 HU 2091

1. Bericht des Vorsitzenden
2. Frühjahrstagungen 2006 und 2007
3. Gestaltung und Nutzung der homepage des FV und Emails
4. Verschiedenes

Fachsitzungen

– Haupt-, Fach-, Kurzvorträge und Posterbeiträge –

MO 11 Photoionisation

Zeit: Freitag 10:15–12:30

Raum: HU 3075

Hauptvortrag

MO 11.1 Fr 10:15 HU 3075

Partial cross sections and β -parameters of doubly excited helium — ●R PÜTTNER¹, Y. H. JIANG^{1,2}, M. BRAUNE³, R. HENTGES³, J. VIEFHAUS³, M. POIGUINE¹, U. BECKER³, J.-M. ROST², and G. KAINDL¹ — ¹Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin — ²Max-Planck-Institut für Physik Komplexer Systeme, D-01187 Dresden — ³Fritz-Haber Institut Berlin, D-14195 Berlin

Partial photoionization cross sections (PCSs), σ_n , leading to final ionic states of helium, $\text{He}^+(n)$, were measured at BESSY II in the region of doubly excited helium up to the ionization threshold I_9 of He^+ . The experiments were performed with a time-of-flight (TOF) electron spectrometer and high photon resolution, $\Delta E \cong 6$ meV. The results of these measurements are a most critical assessment of the decay dynamics of double-excitation resonances and agree well with those of recent eigenchannel R-matrix calculations. They also confirm the propensity rules [1] set up for the autoionization of double-excitation states. The mirroring behavior in the PCSs predicted recently by Liu and Starace [2] can be understood in a more general context. Preliminary results on angle-resolved measurements below the I_5 and I_6 will also be displayed.

[1] J. M. Rost *et al.*, J. Phys. B **30**, 4663 (1997). [2] Ch.-N. Liu and A. Starace, Phys. Rev. A **59**, R1731 (1999).

Hauptvortrag

MO 11.2 Fr 10:45 HU 3075

Der Photoeffekt bei levitierten Partikeln — ●BURKHARD LANGER^{1,2}, MICHAEL GRIMM^{1,2}, CHRISTINA GRAF¹, TORALF LISCHKE³, STEFAN SCHLEMMER⁴, WOLF WIDDRA^{2,5}, UWE BECKER³, DIETER GERLICH⁶ und ECKART RÜHL¹ — ¹Institut für Physikalische Chemie I, Universität Würzburg, 97074 Würzburg — ²Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, 12489 Berlin — ³Fritz-Haber-Institut der MPG, 14195 Berlin — ⁴Raymond and Beverly Sackler Laboratory for Astrophysics at Leiden Observatory, Leiden (NL) — ⁵Fachbereich Physik, Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle — ⁶Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, 09107 Chemnitz

Wir haben ein Experiment aufgebaut, das es erlaubt, einzelne Partikel elektrodynamisch zu speichern und mit Hilfe von Synchrotronstrahlung zu untersuchen. Diese festen oder flüssigen Partikel können in einer dreidimensionalen Quadrupolfalle (Paul-Typ) über mehrere Tage berührungsfrei gehalten werden. Aus der charakteristischen Bewegungsfrequenz lässt sich das Ladungs-zu-Masse Verhältnis Q/M des gespeicherten Teilchens in der Falle bestimmen. Die Messungen fanden an verschiedenen Undulator-Strahlrohren bei BESSY statt. Als erste Testsysteme wurden feste SiO_2 , ZnS Partikel mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern in der Nähe der $O\ 1s$ bzw. $\text{Zn}\ 2p$ Kante untersucht. Hierbei wurden sowohl die Wahrscheinlichkeit von Sekundärelektronenprozessen als auch die Aufladung in Abhängigkeit von der Photonenenergie bei unterschiedlichem Ladungszustand des Partikels bestimmt.

Fachvortrag

MO 11.3 Fr 11:15 HU 3075

Welle-Teilchen Dualismus bei der nichtlinearen Optik von Lichtpulsen mit wenigen optischen Zyklen Dauer — ●GÜNTER STEINMEYER — Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max-Born-Str. 2a, D-12489 Berlin

Mit der Verfügbarkeit von Laserpulsen von weniger als 2 optischen Zyklen Dauer läßt sich eine Abhängigkeit der Konversionseffizienz von der Carrier-Envelope-Phase bei Multiphoton-Ionisationsprozessen beobachten [1,2,3]. Diese Abhängigkeit wird im allgemeinen als Zusammenbruch der Slowly-Varying Envelope Approximation gedeutet; die Interpretation erfolgt daher gemeinhin im Wellenbild. Eine komplementäre Betrachtungsweise dieser Phasenabhängigkeit bei nichtlinearen optischen Prozessen basiert auf der Interferenz von Quantenpfaden, etwa denen eines 2-Photonen- und eines 3-Photonenprozesses. Bei dieser Betrachtungsweise kommt es nicht so sehr auf die Kürze des wechselwirkenden

Pulses an; vielmehr würden auch zwei schmalbandige aber zueinander kohärente Quellen eine Quantenpfadinterferenz hervorrufen. Die momentan vorliegenden experimentellen Befunde [2,3] mit kurzen Laserpulsen reichen nicht aus, um eine Richtigkeit der einen oder anderen Theorie zu erhärten. Diesbezügliche Testexperimente werden vorgeschlagen.

[1] H. R. Telle *et al.* Appl. Phys. B **69**, 327 (1999).

[2] G. G. Paulus *et al.* Nature **414**, 182 (2001).

[3] A. Apolonski *et al.* Phys. Rev. Lett. **92**, 073902 (2004).

Fachvortrag

MO 11.4 Fr 11:30 HU 3075

Vector correlations in atomic and molecular photoionization beyond the dipole approximation — ●ALEXEI GRUM-GRZHIMAILO — Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow 119992, Russia

The theory of photoionization from polarized atoms and molecules has been developed for full multipole expansion of arbitrary polarized radiation in electric and magnetic moments [1,2]. New, experimentally still unobserved, nondipole effects are predicted in the angular distribution of photoelectrons, in the circular and linear dichroism in the angular distribution, in magnetic dichroism, in the angular distribution of molecular dissociative fragments, in the angular correlations between photoelectrons and the fragments (angular distribution from "fixed-in-space" molecules). Features of the nondipole photoionization from chiral molecules and linear molecules will be outlined and compared to the photoionization from polarized atoms.

[1]. A.N.Grum-Grzhimailo, J. Phys. B, 34, L359 (2001). [2]. A.N.Grum-Grzhimailo, J. Phys. B, 36, 2385 (2003).

Fachvortrag

MO 11.5 Fr 11:45 HU 3075

Isotopeneffekt und Rumpfloch-Lokalisierung in homonuklearen Molekülen — ●DANIEL ROLLES¹, MARKUS BRAUNE¹, RAINER HENTGES¹, SANJA KORICA¹, AXEL REINKÖSTER¹, JENS VIEFHAUS¹, BJÖRN ZIMMERMANN² und UWE BECKER¹ — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin — ²Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Str. 38, 01187 Dresden

Das Verhalten symmetrisierter Wellenfunktionen lokalisierter Rumpflöcher in homonuklearen zweiatomigen Molekülen einschliesslich der dazugehörigen Photoelektronen kann als molekulares Doppelspaltexperiment interpretiert werden. Dies konnte an Hand der Winkelverteilung der von den σ_g und σ_u 1s Zuständen von N_2 emittierten Photoelektronen experimentell erstmalig gezeigt werden. Der Übergang zum symmetriebrochenen System wurde durch Vergleich verschiedener isotopensubstituierter Stickstoff-Moleküle untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Isotopensubstitution zu einer teilweisen Lokalisation des Rumpflochs mit paritätsgemischten Photoelektronenwellen führt, ein Effekt der für beide Stickstoff-Moleküle mit nichtgebrochener Symmetrie nicht auftritt. Dieser unerwartete Isotopeneffekt auf die elektronische Struktur eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls ist der erste experimentell beobachtete Effekt dieser Art.

Fachvortrag

MO 11.6 Fr 12:00 HU 3075

Photoelectron diffraction studies in oriented CO — ●B. ZIMMERMANN¹, D. ROLLES², O. GESSNER³, G. PRÜMPER², J. VIEFHAUS², R. DÖRNER⁴, B.V. MCKOY⁵, and U. BECKER² — ¹Max-Planck-Institute for the Physics of Complex Systems, 01187 Dresden, Germany — ²Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, 14195 Berlin, Germany — ³Steele Institute for Molecular Sciences, Ottawa, ON K1A 0R6, Canada — ⁴Institut für Kernphysik, 60486 Frankfurt, Germany — ⁵California Institute of Technology, Pasadena, CA-91125, USA

We investigated diffraction pattern for the heteronuclear molecule CO in a geometry in which the detector is aligned parallel to the light polarization and the molecular axis orientation. If the ionized atom is directed

towards the detector the diffraction pattern as function of the photoelectron momentum is dominated by a single peak whereas the opposite orientation shows a pronounced oscillation. Both features can be attributed to intramolecular scattering, however they reveal different information on the scattering behavior, as will be presented.

Fachvortrag

MO 11.7 Fr 12:15 HU 3075

Signatures of molecular symmetry and alignment in strong-field ionization of molecules — ●A. BECKER¹ and F.H.M. FAISAL² — ¹Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Strasse 38, D-01187 Dresden — ²Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Postfach 100 131, D-33501 Bielefeld

Multiphoton ionization of molecules is studied using the strong-field S-matrix approach. Numerical calculations for the angular distribution and the energy spectrum of the photoelectron as well as the total ionization rates and yields in an intense linearly polarized laser pulse are performed. Results are obtained for molecules aligned along the polarization axis and for ensembles of molecules having a random orientation of the molecular axis with respect to the polarization direction. Signatures of the molecular geometry and the orbital symmetry are identified. Predictions of the present theory for the dependence of the total ionization rates and yields on the orientation of the molecule are compared with other theoretical models and recent experimental data.

MO 12 Biomolecules I

Zeit: Freitag 14:00–16:00

Raum: HU 2091

Hauptvortrag

MO 12.1 Fr 14:00 HU 2091

Initial electron donor and acceptor in isolated Photosystem II reaction centers identified with femtosecond midinfrared spectroscopy — ●M. L. GROOT¹, N. PAWLOWICZ-WERESZCZYNSKA¹, L. J.G.W. VAN WILDEREN¹, J. BRETON², I. H.M. VAN STOKKUM¹, and R. VAN GRONDELLE¹ — ¹Faculty of Sciences, Vrije Universiteit, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands — ²Service de Bioénergétique, Bât. 532, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

The primary steps in photosynthesis of energy- and electron transfer occur in green plants in two large chlorophyll-containing protein complexes called Photosystem I and Photosystem II. We measured the time-dependent absorption changes of isolated reaction centers of Photosystem II upon excitation at 670 and 681 nm in the mid-infrared, in the region of the ester and keto modes, between 1775 and 1585 cm^{-1} , with 150 fs time resolution. A detailed comparison with steady state P^+/P and H^-/H spectra reveals that the primary electron donor is not P^+ , but the accessory chlorophyll on the D1 polypeptide, Chl_{D1} . The charge separated pair $\text{Chl}_{D1}^+\text{H}^-$ is formed with a time constant of 0.6-0.8 ps, upon excitation at 681 nm. The hole is transferred from Chl_{D1}^+ to P with an intrinsic rate of $(4 \text{ ps})^{-1}$. Slow energy transfer leads to a part of the P^+H^- state to appear with a time constant of 36 ps. Relaxation of the radical pair, with a drop in free energy of $\sim 60 \text{ meV}$, occurs in $\sim 200 \text{ ps}$.

MO 12.2 Fr 14:30 HU 2091

Ultrashort Time Resolved VIS-NIR Spectroscopy of the Photosynthetic Unit of Rhodospirillum Rubrum: Importance of RC-H Subunit — ●SERGIU AMARIE¹, MARTIN O. LENZ¹, DOMENICO LUPPO², ROBIN GHOSH² und JOSEF WACHTVEITL¹ — ¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Goethe Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt am Main — ²Department of Bioenergetics, Institute of Biology, University of Stuttgart, Stuttgart

In the photosynthetic light reaction the primary reactions occur on the subpicosecond and picosecond time scale. The first step is the absorption of a photon by the light harvesting antenna systems (LH), followed by a rapid and efficient transfer of the excitation energy to the reaction center (RC). A series of fast electron transfer (ET) reactions along a chain of chromophores within the RC stabilizes the electrochemical energy via charge separation. The SPUHK1 mutant of *R. rubrum* was created by deleting the reaction center H subunit during site-directed interposon mutagenesis. The H subunit of the RC is necessary neither for maximal formation of LH1 nor for photosynthetic membrane formation but is essential for functional RC assembly. The spectroscopic properties of the wild-type *Rhodospirillum rubrum* S1 and the SPUHK1 mutant were studied using femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy from 400 to 1000 nm. Differences in the VIS and NIR region can be identified and attributed to the different temporal behaviour of the energy transfer steps after photoexcitation of the antenna carotenoids around 500 nm. The stabilizing role of the carotenoids for LH1 formation in the absence of the H subunit will be discussed.

MO 12.3 Fr 14:45 HU 2091

Femtosecond Fluorescence Spectroscopy of Bacteriorhodopsin Features a Dynamic Stokes Shift — ●BERNHARD SCHMIDT, CONSTANZE SOBOTTA, BJÖRN HEINZ, STEFAN LAIMGRUBER, MARKUS BRAUN, and PETER GILCH — Department für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

Bacteriorhodopsin (BR) acts as a light driven proton pump which allows archea to benefit from solar energy. A crucial step in the photocycle of BR is the isomerisation of its retinal chromophore. By virtue of numerous femtosecond experiments there is now consensus on time scales involved, but the underlying molecular processes are still under debate. As time resolved fluorescence spectroscopy is particularly suitable to probe the primary dynamics in the excited state, we report such experiments relying on the Kerr technique. The resulting spectra feature a dynamic Stokes Shift occurring on a timescale of 0.2 ps, which is indicative for a fast re-arrangement on the reactive potential energy surface. In agreement with other experiments time constants of $\leq 0.15 \text{ ps}$ and 0.45 ps for the decay of the fluorescence have been determined.

MO 12.4 Fr 15:00 HU 2091

Bedeutung des Lösungsmittels für die ultraschnellen Faltungsvorgänge in Peptid-Chromophor-Systemen — ●CHRISTOPHER ROOT¹, HELMUT SATZGER¹, MARKUS LÖWENECK², CHRISTIAN RENNER², LUIS MORODER² und WOLFGANG ZINTH¹ — ¹Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstr. 67, Ludwig-Maximilians-Universität München, 80538 München — ²Max-Planck-Institut für Biochemie, Am Klopferspitz 18a, 82152 Martinsried

In Peptid-Chromophorverbindungen kann durch die photochemisch ausgelöste Isomerisation des Farbstoffs gezielt die Faltung und Entfaltung eines kurzen Peptidstranges getriggert und durch zeitaufgelöste transiente Absorptions-Spektroskopie beobachtet werden. Die Bewegung des Peptid-Rückgrates wird dabei indirekt durch seinen Einfluss auf den Chromophor sichtbar.

Das jüngst synthetisierte System PDI bietet die Möglichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht zu werden. Dadurch kann im direkten Vergleich der Ergebnisse der reine Einfluss des Lösungsmittels auf die ersten Schritte der Peptidfaltung sichtbar gemacht werden. Wie frühere Untersuchungen bereits nahelegten, wirkt sich die Lösungsmittelviskosität direkt auf die Geschwindigkeit der Faltungsvorgänge aus.

MO 12.5 Fr 15:15 HU 2091

Untersuchung des Konformerensraums von Tryptamin mit rotationsauflösender elektronischer Spektroskopie — ●MICHAEL SCHMITT¹, LEO MEERTS² und MARCEL BÖHM¹ — ¹Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie — ²Radboud University Nijmegen, Department of Molecular and Laser Physics, The Netherlands

Der Neurotransmitter Tryptamin kommt in der Gasphase in sieben verschiedenen Konformeren vor, die bisher mit IR-UV Doppelresonanzspektroskopie untersucht wurden. Wir haben die elektronischen Ursprünge aller Konformere und einiger ihrer deuterierten Isotopomere mit Rotationsauflösung gemessen. Die stark überlappenden roibronischen Banden wurden mit Hilfe eines automatisierten Fits, der auf der Anwendung genetischer Algorithmen beruht zugeordnet und interpretiert. Aus den so bestimmten Trägheitsparametern konnte zum ersten Mal eindeutig und direkt die vorliegende Konformation für jedes der Konformere bestimmt werden. Clusterbildung des Tryptamins mit einem Argonatome (van der Waalscluster) oder mit einem Wassermolekül (H-Brückenbindung) läßt den Konformerensraum in ein einziges Konformer kollabieren, dessen Struktur ebenfalls aus den Trägheitsparametern bestimmt werden konnte.

MO 12.6 Fr 15:30 HU 2091

Analysis of isolated extended beta-sheet model systems in the gas phase — ●M. GERHARDS, H. FRICKE, and A. GERLACH — Institut für Physikalische Chemie I, H.-Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf

Proteins have a well defined three dimensional structure which is essential for their function. An important secondary structure element is the β -sheet. We investigate isolated peptides and peptide clusters with β -sheet binding motifs in molecular beam experiments. The chosen combined IR and UV spectroscopic methods are mass-, isomer-, and state-selective yielding an IR spectrum for each individual isomer. With our new developed nanosecond narrow band-width and high power IR laser we are able to obtain spectra in the complete region from 1000 to 4000 cm^{-1} . By investigating isolated clusters we would like to answer the questions (a) what are the driving forces of peptides to form either inter- or intramolecular hydrogen-bonds and (b) how strong are the individual hydrogen bonds of a β -sheet structure. Our group has started with the investigations of smaller β -sheet models containing clusters of protected amino acids (phe, trp, tyr). We now present results both on the larger isolated tri- and tetrapeptides and on the extended β -sheet models formed by the clusters of the tri- and tetrapeptides. These are the largest peptide aggregates investigated up to now with the chosen highly selective spectroscopic methods.

MO 12.7 Fr 15:45 HU 2091

THz-Biology: Studying protein dynamics in solution — ●UDO HEUGEN¹, ERIK BRÜNDERMANN¹, MATTHIAS KRÜGER¹, DAVID LEITNER², SEUNG JOON KIM³, MARTIN GRÜBELE³ und MARTINA HAVENITH¹ — ¹Dept. of Physical Chemistry II, Ruhr-Universität, Bochum, Germany — ²Dept. of Chemistry, University of Nevada, Reno, USA — ³Dept. of Chemistry and Physics, University of Illinois, Urbana, USA

We have developed a THz spectrometer to measure absorption spectra of solvated proteins. The radiation source is a p-type germanium laser which delivers output powers of several watts in the THz regime (from 1-4 THz). This allows us to penetrate relatively thick water layers (up to 0.3 mm) yielding reliable absorption in this experimentally difficult to access region. Using this setup we have investigated the changes in the water network by adding a solute in water and have started to systematically investigate the relation of tertiary and secondary structural changes to its spectrum. We will present the results for different mutants of ubiquitin and Lambda-repressor which serve as prototype systems and compare them with theoretical studies using molecular dynamics simulation. Our goal is to explore the large amplitude motions of proteins, which are assumed to be important for signal transfer and will foster folding. THz spectroscopy might open a new experimental window of fast protein dynamics in the future. We want to discuss the experimental setup and show first results that these methods allow direct experimental access to the change in the water network around the solute.

MO 13 He and Molecular Clusters

Zeit: Freitag 14:30–16:00

Raum: HU 2097

MO 13.1 Fr 14:30 HU 2097

Van der Waals Cluster in superflüssigen Helium-Nano-Tropfen — ●ALKWIN SLENCZKA¹ und RUDOLF LEHNIG² — ¹Institut f. Physikalische und Theoretische Chemie, Uni Regensburg, 93040 Regensburg — ²Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton Alberta, Canada.

Die Analyse von van der Waals Clustern umfaßt Angaben zur Größe und Struktur. Die Wahl der Analysemethoden ist durch die geringen Bindungskräfte der van der Waals Komplexe eingeschränkt. Heliumtropfen als Wirtssystem zur Bildung und zur optischen Spektroskopie von van der Waals Clustern kann dabei vorteilhaft genutzt werden. Zum einen kühlen alle Cluster auf die Tropfentemperatur von 380 mK ab. Dadurch erhält man scharf strukturierte elektronische Spektren. Jede Linie im elektronischen Anregungsspektrum kann bezüglich der Clustergröße zerstörungsfrei analysiert werden. Darüber hinaus erlauben die Fluoreszenzspektren der Cluster in Heliumtropfen Anregungen der van der Waals Moden von Strukturisomeren zu unterscheiden. Schließlich kann mit dem Dotierungsverfahren Einfluß auf die Struktur der Cluster genommen werden. Dies wird am Beispiel von Phthalocyanin-Arn Clustern in Heliumtropfen demonstriert.

MO 13.2 Fr 14:45 HU 2097

Rydberg Zustände in Heliumclustern — ●KLAUS VON HAEFTEN¹, TIM LAARMANN², HUBERTUS WABNITZ³ und THOMAS MÖLLER⁴ — ¹Lehrstuhl für Phys. Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum — ²Max-Born-Institut, Max-Born Str. 2a, D-12489 Berlin — ³CEA-SPAM, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France — ⁴Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, D-10623 Berlin

Rydbergzustände sind eine wohlbekanntere Erscheinung bei Atomen und Molekülen, jedoch in festen oder flüssigen Stoffen nicht nachweisbar, da dort ausgedehnten Orbitalen der Platz fehlt. Eine exotische Ausnahme stellen die elektronisch angeregten Zustände von Heliumclustern dar, die wir mit monochromatischem Synchrotronlicht und Fluoreszenzspektroskopie untersuchen. Anhand der Spektren können wir die Existenz von zwei Arten von Rydbergzuständen nachweisen: (i) Kleine He-Cluster sind positiv geladen und werden von Rydbergelektronen umkreist. (ii) Auf großen He-Tröpfchen können einzelne Oberflächenatome in Rydbergzustände angeregt und stabilisiert werden. Dies wird durch eine niedrige Polarisierbarkeit begünstigt und daher bei großen ³He-Tröpfchen verstärkt beobachtet [1].

[1] K. von Haeften, T. Laarmann, H. Wabnitz, and T. Möller, zur Publikation in J. Phys. B akzeptiert

MO 13.3 Fr 15:00 HU 2097

Size Dependent Spectral Shifts in Core-to-Valence Transitions of Molecular Van der Waals Clusters — ●IOANA L. BRADEANU¹, ROMAN FLESCH¹, NOBUHIRO KOSUGI², ANDREY A. PAVLYCHEV³, and ECKART RÜHL^{1,2} — ¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany — ²Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, 444-8585, Japan — ³St. Petersburg State University, St. Petersburg 198904, Russian Federation

Core-to-valence transitions of molecular clusters containing benzene and pyridine are investigated in the C 1s- and N 1s-regime ((C 1s and N 1s) \rightarrow π^* transitions). The vibrationally resolved bands show in clusters the same shape as in the isolated molecule, but in the case of C 1s-excited benzene clusters there is a cluster size dependent redshift relative to the bare molecule ranging between 45 meV and 65 meV. In contrast, there is a blueshift by 60 meV in N 1s-excited small pyridine clusters. The experimental results are assigned in comparison with *ab initio* calculations and the core-to-valence transition energies, oscillator strengths, term values, and core ionization energies of core-excited molecules and clusters are calculated using the GSCF3 package. This approach is optimized for core-excited species. It is based on the improved virtual approximation (IVO), which takes the effect of the core hole in the Hartree-Fock Hamiltonian into account. This allows us to derive an assignment of site specific spectral shifts in molecular clusters containing aromatic molecules as well as gas-to-solid shifts.

MO 13.4 Fr 15:15 HU 2097

Solid State Valence Electron Distributions of C₇₀ examined by photoelectron intensity variations — ●SANJA KORICA¹, AXEL REINKÖSTER¹, DANIEL ROLLES¹, JENS VIEFHAUS¹, MARKUS BRAUNE¹, UWE BECKER¹, and BURKHARD LANGER² — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany — ²Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2a, 1248 Berlin, Germany

We have performed high resolution measurements of emitted photoelectrons from the valence shell of solid C₇₀ to derive branching ratios and partial cross sections. Our PES results give evidence for photon energy dependent oscillations in the partial photoionization cross sections of the two highest occupied molecular orbitals HOMO and HOMO-1. The results are compared with advanced *ab initio* theoretical calculations [1] based on the local density approximation (LDA). The characteristic oscillations are analysed in terms of geometrical properties, the analysis is based on the Fourier transform of the cross section oscillations. We compare our results for amorphous condensed phase C₇₀ with corresponding measurements of the free molecules.

[1] P. Decleva, private communication

MO 13.5 Fr 15:30 HU 2097

Quantenchemische Berechnungen zu IR Spektren des Fluorbenzol-Kations mit Wasser oder Methanol — •ULRICH LORENZ, NICOLA SOLCA und OTTO DOPFER — Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Es wurden quantenchemische Berechnungen zu Clustern des Fluorbenzol-Kations mit Wasser bzw. Methanol durchgeführt, um zu einer Deutung von Photodissoziationsspektren dieser Systeme im Bereich der OH-Streckschwingungen zu gelangen. Die Berechnungen erlauben die Unterscheidung verschiedener isomerer Komplexe im Spektrum. Für das reaktive System mit zwei Methanol Liganden, bei dem man eine Substitutionsreaktion analog der Ullmann-Ethersynthese beobachtet, wurden potentielle Vorläufergeometrien der Reaktion identifiziert.

MO 13.6 Fr 15:45 HU 2097

Laser desorption of nanoclusters and biomolecules — •LUCIA HACKERMÜLLER, GREGOR KIESEWETTER, MARTIN BERNINGER, and MARKUS ARNDT — Institut für Experimentalphysik, Universität Wien, Boltzmanng. 5, A-1090 Wien

Molecule interferometry requires sufficiently intense sources of cold, neutral and intrinsically mass selected molecular beams. Laser desorption is known to generate a large fraction of neutral particles at moderate velocities. We investigate the matrix-free desorption behaviour of ligand-stabilized Au₁₁ and 'Au₅₅' nanoparticles as well as molecules of biological relevance such as tripeptides and porphyrins. We characterize the neutral content of the emerging plume by velocity-selective multi-photon ionization at 266 nm followed by time-of-flight mass spectrometry.

Gold nanoclusters: Gold nanocrystals exist in a quasi-monodisperse form in solution, because of their protecting ligand-shell. In the desorption process the organic shell is completely removed and a full series of pure gold clusters up to Au₂₅ appears. The observed cluster number distribution can be well represented by a double power law, with exponents in good numerical agreement with predictions for clusters near their critical point. The measured mean velocities are mass dependent and range from 500 to 600 m/s.

Biomolecules: Porphyrins and amino acids can be desorbed without major fragmentation or clustering, showing a velocity distribution centred at 300 m/s. We discuss the proposed use of laser desorption sources in Talbot-Lau interferometry and Moiré deflectometry

MO 14 Clusters of Atoms and Small Molecules

Zeit: Freitag 16:30–18:30

Raum: HU 2091

Hauptvortrag

MO 14.1 Fr 16:30 HU 2091

The geometric and electronic structure of simple metal clusters — •BERND V. ISSENDORFF — Department of Physics, University of Freiburg, 79104 Freiburg, Germany

Photoelectron spectroscopy on free, cold, size-selected clusters is an ideal tool to study the electronic structure of these particles. Clusters of simple metals like alkali or noble metals exhibit a strongly discretized electron density of states, the so-called electron shell structure, which can be seen as the eigenstates of free electrons in a spherical well. Closer examination reveals that the shells are subject to relatively strong crystal field splitting effects; this allows one to extract information about the particle geometrical structure from the spectra. Icosahedral symmetry prevails in the size range of 50-500 atoms, but decahedral structures are observed as well.

MO 14.2 Fr 17:00 HU 2091

THE STRUCTURE OF ISOLATED TeSe FROM ROTATIONAL INVESTIGATIONS: SPECTROSCOPIC ANALYSIS, POTENTIAL PARAMETERS, AND HYPERFINE INTERACTION — •JENS-UWE GRABOW¹, DEIKE BANSER¹, MELANIE SCHNELL¹, EMILIO J. COCINERO², ALBERTO LESARRI², and JOSE L. ALONSO² — ¹Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Universität Hannover, D-30167 Hannover — ²Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Prado de la Magdalena, s/n, E-47071 Valladolid

Laser ablated tellurium selenide clusters were isolated in pulsed rare gas supersonic expansions. With the production conditions monitored and optimized by the aid of time-of-flight (TOF) mass spectrometry, surprisingly strong pure rotational transitions originating from energy levels up to $J = 6$ were found in the frequency range from 3.6 to 26.4 GHz.

As the first intermetallic group VI compound investigated microwave spectroscopically we were able to identify the electronic ground state and the first six vibrationally excited state rotational spectra of 43 isotopomers of the tellurium selenide diatomic in natural abundance by Fourier transform microwave (FT-MW) spectroscopy.

The dataset was analysed using a multi-isotopomer fit to a Dunham-type expression which includes terms that allow for Born-Oppenheimer breakdown corrections. The transitions of 16 isotopomers, either containing ¹²⁵Te or ¹²³Te and/or ⁷⁷Se showed splittings due to spin-rotation coupling.

MO 14.3 Fr 17:15 HU 2091

Size-dependent study of hot electron relaxation dynamics in tungsten cluster anions — •JÖRG STANZEL, FLORIAN BURMEISTER, MATTHIAS NEEB, and WOLFGANG EBERHARDT — BESSY GmbH, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin

Electron dynamics in metal clusters are influenced by individual properties like geometry and electronic structure. Therefore clusters com-

prised of a small number of atoms underlie a strong size dependence. To address this issue a number of pump & probe measurements have been reported so far, some concentrated on sizes of a few atoms [1], others on nanoparticles with sizes ranging from 2.2-30 nm [2].

Here we present a study of hot electron relaxation dynamics in small mass-selected tungsten cluster anions (W_n^-) in the gas phase. Relaxation time constants were obtained using femtosecond time-resolved pump & probe photodetachment spectroscopy.

[1] N. Pontius et al. Phys. Rev. Lett. **84**, 1132 (2000); N. Pontius et al., Phys. Rev. B **67**, 035425 (2003); YD. Kim et al., Phys. Rev. B **70**, 035421 (2004).

[2] A. Arbouet et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 177401 (2003).

MO 14.4 Fr 17:30 HU 2091

Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Clustern — •MARCO NIEMIETZ, MARKUS ENGELKE, PETER GERHARDT, FELIX VON GYNZ-REKOWSKI, YOUNG DOK KIM und GERD GANTEFÖR — Fachbereich Physik, Universität Konstanz, D-78457 Konstanz

Die Strukturen und Eigenschaften kleinster Nanopartikel können sich dramatisch mit der Anzahl der Atome ändern. Kleine Metallcluster besitzen eine niedrigere Zustandsdichte als das zugehörige Festkörpermateriale. Entsprechend unterschiedlich sollte die Dynamik angeregter Elektronen sein. Für kleinste Goldcluster beispielsweise ergeben sich sehr lange Relaxationszeiten im Nanosekundenbereich [1].

Mittels Pump-Probe Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen können diese Relaxationszeiten größenabhängig untersucht werden [2,3]. Eine Serie von Spektren, aufgenommen für verschiedene Verzögerungen zwischen Pump- und Probe-Puls, zeigt die zeitliche Entwicklung des elektronischen Systems. Es werden Daten für Silbercluster diskutiert.

[1] M. Niemietz, P. Gerhardt, G. Ganteför and Y. D. Kim, Chem. Phys. Lett. **380**, 99 (2003)

[2] P. Gerhardt, M. Niemietz, Y. D. Kim, and G. Ganteför, Chem. Phys. Lett. **382**, 454 (2003)

[3] Y. D. Kim, M. Niemietz, P. Gerhardt, F. v. Gynz-Rekowski, and G. Ganteför, Phys. Rev. B **70**, 035421 (2004)

MO 14.5 Fr 17:45 HU 2091

Auf der Suche nach inorganischen Fullerenen: magische MoS- und WS-Cluster — •NILS BERTRAM¹, YOUNG DOK KIM¹, GERD GANTEFÖR¹, JELENA TAMULIENE², GOTTHARD SEIFERT², QIANG SUN³ und PURU JENA³ — ¹Fachbereich Physik, Universität Konstanz, D-78457 Konstanz. — ²Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, TU Dresden, D-01062 Dresden. — ³Department of Physics, Virginia Commonwealth University, Richmond, USA.

Molybdänsulfid und Wolframsulfid sind als Festkörper dem Graphit sehr ähnlich. Wie beim Graphit, das unter bestimmten Bedingungen den bekannten Bucky Ball formt, können auch MoS und WS geeignete Mate-

rialien zur Erzeugung besonders stabiler Fullerene sein. Darüber hinaus wird theoretisch eine stabile zweidimensionale Plättchenstruktur postuliert.

Wir präsentieren neue massen- und photoelektronenspektroskopische Ergebnisse magischer MoS- und WS-Cluster. Z. B. weist Mo_4S_6^- ein großes HOMO-LUMO-Gap von über 2 eV auf und ist somit ein sehr stabiler magischer Cluster [1]. Im Fall von MoS konnten Chevrelcluster auf der Basis des Grundbausteins Mo_6S_8 in der Gasphase erzeugt und mittels PES untersucht werden. Für größere Cluster, für die Fulleren- oder Plättchenstrukturen von der Theorie vorausgesagt sind, konnten Massen- und Photoelektronenspektren aufgenommen werden, die genaue Zuordnung der Strukturen ist noch in Arbeit.

[1] N. Bertram, Y. D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun, P. Jena, J. Tamuliene and G. Seifert: Experimental and theoretical studies on inorganic magic clusters: M_4X_6 (M=Mo,W; X=O,S), Chem. Phys. Lett. 396, 69 (2004).

MO 14.6 Fr 18:00 HU 2091

Interatomic Coulombic Decay (ICD) in Heteroclusters of Ne and Ar — ●S. BARTH, S. MARBURGER, S. JOSHI, V. ULRICH, O. KUGELER, and U. HERGENHAHN — Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstr. 2, 85748 Garching

A non-radiative, non-local decay process in weakly bound systems, the Interatomic/molecular Coulombic Decay (ICD) [1], has recently been discovered in Ne clusters [2]. In this decay process, emission of an outer valence electron into the continuum is mediated by an ultrafast energy transfer from a neighbouring atom or molecule, which makes the process very sensitive to the chemical environment of the excited site. This is exemplified by a recent measurement of the lifetime of Ne $2s^{-1}$ states in Ne clusters, which yielded 6(1) fs for bulk sites, and more than 30 fs for surface sites [3].

As a step towards an analytical application of ICD, we have investigated the ICD signal of a Ne/Ar mixture coexpanding in a supersonic

beam. By changing the nozzle temperature, regimes of pure Ar clusters coexisting with Ne monomers, and of mixed clusters consisting of an Ar core surrounded by Ne layers can be selected. In our experiment we show the appearance of an ICD signal pertaining to a decay of Ne $2s^{-1}$ into Ar $3p^{-1}\text{Ne } 2p^{-1}$ states which is unambiguously related to the formation of a bound system containing Ne and Ar.

- [1] L. S. Cederbaum *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).
 [2] S. Marburger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 203401 (2003).
 [3] G. Öhrwall *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 173401 (2004).

MO 14.7 Fr 18:15 HU 2091

Infrared Spectroscopy of Cluster Anions — ●J. MATHIAS WEBER, HOLGER SCHNEIDER, and A. DANIEL BOESE — Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, 76128 Karlsruhe

Molecular clusters are relevant model systems for the study of intermolecular interaction potentials governing the structures of molecular complexes. Structural information on clusters can be gained from infrared photodissociation spectroscopy in molecular beams, and we have applied this technique to several species, probing the interaction of various anions with CO_2 . The experimental results are interpreted in the framework of density functional theory calculations with anharmonic calculations of vibrational spectra.

Halide- CO_2 complexes afford the study of the interaction CO_2 with closed shell anions of low reactivity. The results are compared with those for $\text{Au}^- \cdot \text{CO}_2$, which is relevant for the study of catalytic oxidation of CO. This complex shows strong interaction between CO_2 and the Au^- anion, with a strongly deformed CO_2 unit. Complexes of O_2^- with CO_2 show very interesting motifs of ion solvation. The π^* orbital offers a template with four *a priori* equivalent binding sites for the structure of the micro-solvation environment. However, only one CO_2 ligand is strong bound, with additional molecules weakly attached to the resulting CO_4^- anion.

MO 15 Biomolecules II

Zeit: Freitag 17:00–18:45

Raum: HU 2097

MO 15.1 Fr 17:00 HU 2097

Non-Adiabatic Effects on Peptide Vibrational Dynamics Induced by Conformational Changes — ●BURKHARD SCHMIDT, JENS ANTONY, and CHRISTOF SCHÜTTE — Freie Universität, Institut für Mathematik II, Arnimallee 2-6, 14195 Berlin

Quantum dynamical simulations of vibrational spectroscopy have been carried out for glycine dipeptide ($\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$). Conformational structure and dynamics are modeled in terms of the two Ramachandran dihedral angles of the molecular backbone. Potential energy surfaces and harmonic frequencies are obtained from electronic structure calculations at the DFT (B3LYP/6-31+G(d)) level. The ordering of the energetically most stable isomers (C7 and C5) is reversed upon inclusion of the quantum mechanical zero point vibrational energy. Vibrational spectra of various isomers show distinct differences, mainly in the region of the amide modes, thereby relating conformational structures and vibrational spectra. Conformational dynamics is modeled by propagation of quantum mechanical wave packets. Assuming a directed energy transfer to the torsional degrees of freedom, transitions between the C7 and C5 minimum energy structures occur on a sub-picosecond timescale (700 ... 800 fs). Vibrationally non-adiabatic effects are investigated for the case of the coupled, fundamentally excited amide I states. Using a two state-two mode model, the resulting wave packet dynamics is found to be strongly non-adiabatic due to the presence of a seam of the two potential energy surfaces. Initially prepared adiabatic vibrational states decay upon conformational change on a timescale of 200 ... 500 fs with population transfer of more than 50

MO 15.2 Fr 17:15 HU 2097

Structural identification of gas-phase biomolecules using IR spectroscopy — ●JOOST M. BAKKER^{1,2}, ISABELLE COMPAGNON¹, GERT VON HELDEN², JOS OOMENS¹, and GERARD MEIJER² — ¹FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen, Nieuwegein, The Netherlands — ²Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

For biologically relevant molecules, the primary structure can nowadays be obtained in a rather routine fashion, making use of techniques such as mass spectrometry and electrophoresis. The secondary and higher orders structures, i.e. the three dimensional structure, of such systems are

much harder to obtain, however. Since the secondary structure is a decisive factor in the biological function of the species, it is of great interest to study the fundamental interactions that determine the shape of the molecule. In gas-phase experiments the influences of a solvating medium are eliminated, so a careful study of these inter- and intramolecular interactions is possible.

Here, we present results of studies of gas-phase biomolecules using infrared (IR) ion-dip spectroscopy. Using this double-resonance technique, IR spectra of cold, well defined structural conformers can be measured. IR excitation of the molecules of interest is performed with mid-IR radiation (5–40 μm) produced by the Free-Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX) in Nieuwegein, the Netherlands, followed by UV ionization. Among systems that are studied are small tryptophan containing peptides, the gas-phase nucleobase pair guanine-cytosine and a model di-saccharide: lactose.

MO 15.3 Fr 17:30 HU 2097

Solvation of Protonated Biomolecular Building Blocks: IR spectra of Protonated Imidazole Clusters — ●HORIA-SORIN ANDREI, NICOLA SOLCA, and OTTO DOPFER — Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Imidazole (Im) is a principal building block of many bioorganic compounds, such as the DNA bases adenine (A) and guanine (G) and the amino acid histidine (His). Because of its high proton affinity, Im is often protonated even at physiological pH values and acts in many enzymatic processes as a proton shuttle. Here, we report on IR spectra and quantum chemical calculations of $\text{ImH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters to evaluate the properties of ImH^+ under controlled microhydration conditions. Additional spectra recorded for $\text{ImH}^+\text{-L}_n$ with $\text{L}=\text{Ar}, \text{N}_2,$ and CH_4 yield detailed information about the acidity of the NH protons of ImH^+ in both nonpolar and polar environments.

MO 15.4 Fr 17:45 HU 2097

Excited state H-transfer and conical intersections in 2-aminopyridine: A model for DNA base pairs — ●THOMAS SCHULTZ, E. SAMOYLOVA, W. RADLOFF, and I.V. HERTEL — Max-Born-Institut Berlin, Max-Born Strasse 2a, 12489 Berlin, Germany

2-Aminopyridine (2AP) dimer allows the investigation of basic photochemical reaction mechanisms in hydrogen bonded chromophores. Time resolved ionization spectroscopy revealed nanosecond excited state lifetimes for the 2AP monomer and larger clusters ($2AP_{n \geq 3}$), but a remarkably accelerated excited state relaxation ($\tau = 65$ ps) for the H-bound dimer. This fast relaxation was assigned to an excited state H-transfer and subsequent relaxation via conical intersections to the electronic ground state. Calculated cluster structures indicated that the H-transfer occurs only in near-planar doubly H-bound structures. The same process may occur in the Watson-Crick base pair guanine-cytosine and could thus contribute to the photochemical stability of DNA.

MO 15.5 Fr 18:00 HU 2097

Excited state dynamics of a PYP chromophore model system explored with ultrafast infrared spectroscopy — ●ANWAR USMAN, OMAR F. MOHAMMED, KARSTEN HEYNE, JENS DREYER, and ERIK T. J. NIBBERING — Max Born Institut, Max Born Strasse 2A, D-12489 Berlin, Germany

Ultrafast mid-infrared spectroscopy enables the determination of dynamically evolving structures by monitoring vibrational marker modes. We perform ultrafast polarization sensitive visible pump-infrared probe spectroscopy on deprotonated trans-S-phenyl-thio-p-hydroxycinnamate, a model compound for photoactive yellow protein. We derive structural information from the observed bleach signals by comparison of the experimental frequency positions and anisotropies with results from quantum chemical calculations. The electronically excited state decays with 8 ps or 15 ps time constants for 1:1 or 10:1 DMSO:buffer, respectively, with a quantum yield for isomerization product formation less than 5

MO 15.6 Fr 18:15 HU 2097

Excited state dynamics of isolated DNA bases and base pairs — ●ELENA SAMOYLOVA, TH. SCHULTZ, W. RADLOFF, H.-H. RITZE, and I.V. HERTEL — Max-Born Institut Berlin, Max-Born-Str. 2A, D-12489 Berlin, Germany

We describe excited state dynamics of adenine_n and thymine_n clusters (n=1,2,3) with femtosecond pump-probe mass and electron spectroscopy. The clusters were excited with 250-272 nm pulses and ionized with 800 nm. The monomers decay to the electronic ground state through the $n\pi^*$ state with time constants of 1 ps for adenine and 6.5 ps for thymine. A similar relaxation pathway is found in thymine clusters. In contrast to this, time-dependent signals of adenine dimer suggest an additional relaxation channel via the $\pi\sigma^*$ state that is much faster (< 50 fs). The dynamics of the adenine-thymine heterodimer indicate both relaxation channels described above. Different isomers may contribute to the cluster signals observed in our gas phase experiments. A new experimental approach combining hole burning method with femtosecond time-resolved spectroscopy is suggested to resolve this issue.

MO 15.7 Fr 18:30 HU 2097

Excited state dynamics in the solvated DNA base adenine — ●VALORIS REID SMITH, E. SAMOYLOVA, H. LIPPERT, H.-H. RITZE, W. RADLOFF, I.V. HERTEL, and TH. SCHULTZ — Max-Born-Institut Berlin, Max-Born Strasse 2a, 12489 Berlin, Germany

The extraordinary robustness of DNA with respect to damage by the harmful UV components of sunlight may have been crucial to the development of life on earth. The structural complexity of DNA hinders an understanding of the underlying photophysical processes. To simplify the analysis, we studied the isolated DNA base adenine, and microsolvated water clusters thereof by femtosecond time resolved spectroscopy and photoelectron photoion coincidence measurements. Two competing relaxation pathways were identified: (a) $\pi\pi^*$ to $n\pi^*$ internal conversion followed by a picosecond relaxation back to the ground state and (b) $\pi\pi^*$ to $\pi\sigma^*$ internal conversion followed by ultrafast relaxation to the ground state.

In Adenine-water clusters, the $\pi\pi^*$ to $\pi\sigma^*$ process dominated the observed reaction dynamics. This was explained by the lowering of the $\pi\sigma^*$ state energy in the water clusters. In the Adenine(H_2O)₂ cluster, an additional process leads to a yet unidentified state with a very long lifetime.

MO 21 Heteronuclear Cold Molecules

Zeit: Samstag 08:30–10:00

Raum: HU 2091

MO 21.1 Sa 08:30 HU 2091

Deceleration and trapping of OH radicals — ●NICOLAS VANHAECKE¹, SEBASTIAAN T. VAN DE MEERAKKER^{2,1}, and GERARD MEIJER^{2,1} — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany — ²FOM-Institute for Plasmaphysics 'Rijnhuizen', Edisonbaan 14, 3439 MN Nieuwegein, the Netherlands

Over the last years our group has been developing methods to get improved control over the absolute velocity and over the velocity spread of molecules in a molecular beam. These methods rely on the, quantum state specific, force that polar molecules experience in inhomogeneous electric fields. This force is rather weak, but nevertheless suffices to achieve complete control over the molecular motion, and polar molecules in a supersonic beam can be brought to rest and confined in an electrostatic trap.

Here, we report on the deceleration and electrostatic trapping of ground state OH radicals. The experiments are performed in a new generation molecular beam deceleration machine, designed such that a large fraction of the molecular beam pulse can be slowed down and trapped. Depending on details of the trap loading sequence, typically 10^5 OH ($X^2\Pi_{3/2}, J = 3/2$) radicals are trapped at a density of 10^7 cm⁻³ and at a temperature in the 50-500 mK range. In our deceleration experiments, state-selective molecular beams with a computer-controlled velocity distribution are produced, offering the unique possibility to perform collision and reactive scattering experiments as a function of the continuously tunable collision energy and with unprecedented energy resolution.

MO 21.2 Sa 08:45 HU 2091

An Electrostatic Storage Ring for Neutral Molecules — ●CYNTHIA E. HEINER¹, DAVID CARTY¹, HENDRICK L. BETHLEM^{1,2}, FLORIS M. H. CROMPVOETS², and GERARD MEIJER¹ — ¹Fritz-Haber-Institut, Berlin, Germany — ²FOM-Institute for Plasma Physics Rijnhuizen, Nieuwegein, The Netherlands

We present here the experimental results of a hexapole torus storage ring for neutral, dipolar molecules. In these experiments, a package of

deuterated ammonia molecules in a single rovibrational state is decelerated using time-varying inhomogeneous electric fields. These molecules, with a temperature of ca. 300 μ K in the moving frame, are loaded into the ring. The interaction of the molecules with the electric fields inside the ring provides the required centripetal force to retain the molecules, with a tangential velocity of 92 ms⁻¹, in a circular orbit. The package of molecules can be observed for more than 50 distinct round trips, corresponding to 40 m of travel and almost 0.5 s storage time.

This ring traps the molecules only tangentially, having no means of keeping the package together along the direction of flight. Therefore, after some time the molecules spread out and fill the entire ring. To correct this, we have designed and constructed a new sectional storage ring that allows for a bunching scheme to be implemented. We will discuss the electric field configurations needed to re-bunch the package. Additionally, simulations which demonstrate that we meet the stability requirements for such an apparatus will be shown.

MO 21.3 Sa 09:00 HU 2091

Preparation of Ultracold Molecular Hydrogen Ions in a Linear RF-Trap — ●BERNHARD ROTH, PETER BLYTHE, ULF FRÖHLICH, HELMUT WENZ, and STEPHAN SCHILLER — Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

We present an experiment aimed at high-resolution spectroscopy of the ro-vibrational level structure of HD⁺. As one of the simplest molecules, HD⁺ is particularly suitable to test theories of molecular structure. Furthermore, the spectroscopic values of the ro-vibrational transition frequencies of HD⁺ can be used to obtain a more accurate value of the fundamental constant m_e/m_p .

The HD⁺ molecular ions are confined in a linear Paul trap and cooled via Coulomb interaction by laser cooled ⁹Be⁺ ions stored simultaneously in the same trap (sympathetic cooling). For strong cooling a phase transition to an ordered state (Coulomb crystal) occurs. Stable crystals containing several 100 localized hydrogen molecules and up to 6.000 ⁹Be⁺ ions at translational temperatures <20 mK were obtained. We have stud-

ied the properties of such mixed-species ion plasmas and found good agreement with results from molecular dynamics simulations. Currently, we are setting up a stabilized laser system for high-resolution spectroscopy of the ($\nu = 0, N = 4$) - ($\nu = 4, N = 4$) transition of HD⁺ at 1.4 μm .

MO 21.4 Sa 09:15 HU 2091

Fokussierung eines SO₂ Strahls — •CH. LISDAT, S. JUNG und E. TIEMANN — Institut für Quantenoptik, Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover

Die Kraft, die polare Moleküle in inhomogenen elektrischen Feldern erfahren, kann zur Abbremsung und Speicherung [1,2] oder zur Manipulation ihrer Trajektorien [3] genutzt werden. Wir diskutieren quantitativ die Fokussierung eines langsamen SO₂ Strahls durch eine elektrostatische Hexapollinse. Durch den Stark-Effekt werden im Hexapol bestimmte Quantenzustände selektiert und für diese Überhöhungen der Teilchenzahl von mehr als einer Größenordnung beobachtet.

Diese Untersuchungen lassen Aussagen über die Realisierbarkeit eines Stark-Abbremsers für das schwere SO₂ Molekül mit seinem nichtlinearen Stark-Effekt zu. Kaltes SO₂ kann durch Photodissoziation in die ebenfalls kalten Fragmente SO und O zerlegt werden, wobei die Überschussenergie und Besetzung der inneren Zustände durch die Wahl des Photodissoziationsschrittes bestimmt werden können. Analog zu Feshbach-Resonanzen in Atomstößen sollte das Schwellverhalten über externe Felder beeinflussbar sein.

[1] H.L. Bethlem, G. Meijer: *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 73 (2003)

[2] E.R. Hudson *et. al.*: *Eur. Phys. J. D*, online published (2004)

[3] T. Junglen *et. al.*: *Eur. Phys. J. D*, online published (2004)

MO 21.5 Sa 09:30 HU 2091

An AC electric trap for molecules in high-field seeking states — •JACQUELINE VAN VELDHoven^{1,2}, HENDRICK L. BETHLEM², and GERARD MEIJER¹ — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany — ²FOM-Institute for Plasma Physics "Rijnhuizen", Nieuwegein, The Netherlands

During the last years, trapping of high-field seeking molecules using optical fields has been experimentally demonstrated. However, typical trap depths and trapping volumes are small (≈ 1 mK and $\approx 10^{-5}$ cm³). It is important to develop deeper and larger volume traps for molecules in high-field seeking states, for instance because the absolute ground-

state of any molecule is high-field seeking. When molecules are trapped in their absolute ground-state, increasing their phase-space density via evaporative cooling will be possible, as trap loss due to inelastic collisions can be avoided. Moreover, when heavier molecules with small rotational constants are to be trapped, a trap for molecules in high-field seeking states is the only viable option. Trapping of molecules in high-field seeking states in an electric field can be achieved in a cylindrically symmetric field that is designed such that it is focusing in the radial direction and defocusing in the axial direction, or vice versa. By switching between these two different electric field configurations, a molecule that is either in a high- or in a low-field seeking state will experience a force that is alternately focusing and defocusing in each direction, with an overall focusing effect. We report here on the trapping of ammonia molecules in both high-field seeking and low-field seeking states in such a novel AC electric trap.

MO 21.6 Sa 09:45 HU 2091

Stark-Abbremsung von CO im hochfeldsuchenden Zustand — •KIRSTIN WOHLFART¹, JOCHEN KÜPPER¹, HENDRICK L. BETHLEM², STEPHAN A. SCHULZ¹, HENRIK HAAK¹ und GERARD MEIJER¹ — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin — ²FOM Instituut voor Plasmafysica "Rijnhuizen", Edisonbaan 14, NL-3439 MN Nieuwegein

Innerhalb der letzten Jahre wurden in unserer Arbeitsgruppe Methoden entwickelt, um neutrale, polare Moleküle mit Hilfe zeitlich variierender hoher elektrischer Felder abzubremesen und zu kühlen [1]. Zur Abbremsung von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen muss transversal die *Alternate Gradient* Fokussierung angewandt werden. Deren Anwendbarkeit zur Fokussierung neutraler, polarer Moleküle wurde von unserer Gruppe gezeigt [2]. Um auch größere Moleküle, bei denen alle Zustände praktisch hochfeldsuchend sind, möglichst bis zum Stillstand abbremsen zu können, haben wir ein neues Experiment aufgebaut. Zur Charakterisierung und Optimierung des neuen Aufbaus dienen Messungen zur Stark-Abbremsung und Fokussierung von metastabilen CO ($a^3\Pi_1$) im hochfeldsuchenden Zustand. Hier präsentieren wir die neuen Messungen zur Fokussierung und Abbremsung von CO und diskutieren weitergehende Experimente zur Abbremsung größerer Moleküle.

[1] H.L. Bethlem und G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 73–128 (2003)

[2] H.L. Bethlem, A.J.A. van Roij, R.T. Jongma und G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133003 (2002)

MO 22 Poster I

Zeit: Samstag 10:30–12:30

Raum: Poster HU

MO 22.1 Sa 10:30 Poster HU

Spectroscopic studies of the NaCs triplet ground state — •H. KNÖCKEL¹, O. DOCENKO², E. ZAHAROVA², M. TAMANIS², R. FERBER², A. PASHOV³, and E. TIEMANN¹ — ¹Institut für Quantenoptik, Universität Hannover — ²Department of Physics and Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Riga, Latvia — ³Institute for Scientific Research in Telecommunications, Sofia, Bulgaria

Recent success in the photoassociation of heteroalkalis, like RbCs [1] and KRb [2], demands for detailed spectroscopic studies, especially close to the atomic asymptote, to get better predictions for further experiments. The ground state $X^1\Sigma^+$ of NaCs has been recently studied by laser induced fluorescence Fourier-transform spectroscopy [3]. Here we present the studies of the first triplet state $a^3\Sigma^+$ in NaCs.

The state $a^3\Sigma^+$ was studied by high resolution Fourier transform spectroscopy. Transitions to the triplet manifold with partially resolved hyperfine structure were observed by exciting the strongly mixed $B^1\Pi - c^3\Sigma^+ - b^3\Pi$ system. The analysis of the long-range potential energy curves related to the atomic $3s(\text{Na})+6s(\text{Cs})$ asymptote provides important information for description of the interaction between a Na and a Cs atom in their ground states at low kinetic energies, thus cold temperatures. The present status of the investigation will be reported. The work is supported by DFG through SFB 407. O.D., M.T. and R.F. acknowledge the support by a NATO grant and by the EC 5th Frame Growth Grant.

[1] A.J. Kerman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 033004 (2004)

[2] D. Wang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, in print (arXiv:physics/0410220)

[3] O. Docenko *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, in print

MO 22.2 Sa 10:30 Poster HU

Interactions between K (4^2S) and Rb (5^2S) on the triplet potential surface — •H. KNÖCKEL¹, O. DOCENKO², E. ZAHAROVA², M. TAMANIS², R. FERBER², A. PASHOV³, and E. TIEMANN¹ — ¹Institut für Quantenoptik, Universität Hannover — ²Department of Physics and Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Riga, Latvia — ³Institute for Scientific Research in Telecommunications, Sofia, Bulgaria

Molecular spectroscopy has proven to offer powerful tools for investigating interactions between atoms at short as well as at long internuclear distances (e.g. [1]). Precise and abundant experimental data led to accurate characterization of potential energy surfaces in a variety of atom pairs [2]. This present contribution focuses on the interaction between K and Rb atoms in their ground state on the triplet surface $a^3\Sigma^+$. This atomic pair attracted recently significant attention in the context of ultracold heteronuclear collisions and formation of translationally cold polar molecules and molecular Bose-Einstein condensates (e.g. [3,4]). New experimental data were obtained by means of high resolution Fourier transform spectroscopy. The present status report of the research will include analysis of the partially resolved hyperfine structure of the transitions and first estimates on the shape of the potential energy curve. The work is supported by DFG through SFB 407. O.D., M.T. and R.F. acknowledge a NATO grant and the EC 5th Frame Growth Grant. [1] C. Samuelis *et al.* *Phys. Rev. A* **63**, 012710 (2001) [2] O. Docenko *et al.* *Phys. Rev. A* **69**, 042503 (2004) [3] D. Wang *et al.*, arXiv:physics/0410220 [4] J. Goldwin *et al.* *Phys. Rev. A* **70**, 021601 (2004)

MO 22.3 Sa 10:30 Poster HU

Stark-Abbremsung und Kühlung von großen Molekülen — ●JOCHEN KÜPPER, KIRSTIN WOHLFART, HENRIK HAAK und GERARD MEIJER — Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

Die Untersuchung von Biomolekülen in der Gasphase ist ein wichtiger Ansatz zu einem detaillierten Verständnis der *Bausteine des Lebens*. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte bei der Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften von Biomolekülen mit Hilfe von Gasphasenspektroskopie gemacht [1,2]. Die Erzeugung ultrakalter, isolierter Biomoleküle erlaubt weitergehende Untersuchungen mittels hochauflösender Spektroskopie und Streuexperimenten. In unserer Arbeitsgruppe haben wir Methoden entwickelt, um neutrale, polare Moleküle mit Hilfe zeitlich variierender hoher elektrischer Felder abzubremesen und zu kühlen [3]. Hier demonstrieren wir, wie diese Methoden auf große organische und biologisch relevante Moleküle übertragen werden können. Wir haben ein neues Experiment zur Abbremsung von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen aufgebaut. Hier stellen wir erste Ergebnisse zur Fokussierung und Abbremsung vor und diskutieren weitergehende Experimente.

[1] Sonderausgabe „Biomoleküle in der Gasphase“ *Eur. Phys. J. D* **20**(3), 309–626 (2002)

[2] Sonderausgabe „Bioaktive Moleküle in der Gasphase“ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**(10), 2543–2890 (2004)

[3] H.L. Bethlem und G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 73–128 (2003)

MO 22.4 Sa 10:30 Poster HU

TOWARDS MAGNETIC TRAPPING OF ULTRACOLD POLAR MOLECULES — ●MICHAEL STOLL^{1,2}, JOOST M. BAKKER^{1,2}, GERARD MEIJER¹ und ACHIM PETERS² — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany — ²Humboldt-Universität zu Berlin, Germany

Buffer gas loading and subsequent magnetic trapping of neutral molecules is a powerful tool for the creation of dense samples of ultracold molecules and is applicable to a wide variety of paramagnetic species. Such dense samples of ultracold molecules can form a starting point for experiments aimed at studying the formation of a molecular quantum gas, to perform ultra-high resolution spectroscopic measurements, and to test fundamental physics or interactions between ultracold molecules.

In this project we aim to create dense samples of neutral paramagnetic molecules by means of buffer-gas loading and trapping inside a superconducting quadrupole magnet using a ³He-⁴He dilution refrigerator. We report on the progress and test of the experiment using atomic Chromium. We also discuss the perspectives for cooling and trapping OH and NH radicals and present results from related precursor experiments.

MO 22.5 Sa 10:30 Poster HU

Down-scaling of molecule-optical elements by means of microstructure arrays — ●STEPHAN SCHULZ, HENDRICK BETHLEM, HORST CONRAD, and GERARD MEIJER — Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

As previously shown, dipolar molecules can be manipulated by inhomogeneous electric fields making use of the Stark interaction. It has been demonstrated that fast switching of fields in the order of 100 kV/cm allows deceleration, focusing, and trapping of a variety of molecules with a static dipole moment. The electrode structures used have spatial extensions in the range mm to cm. As the applicable forces depend only on the electric field strength, a down-scaling to μm distances provide a reduction of the necessary voltages from ~ 10 kV to some 100 V. Moreover, as μm scale electrode arrays on substrates are easily achievable within the state-of-the-art techniques, it is very attractive to do molecule-optics with a chip size device. We have recently demonstrated [1] that slow ND₃ molecules are reflected from a 2x2 mm² planar array of line electrodes separated by 20 μm loaded with alternating voltages (~ 300 V), such acting as an electrostatic mirror for polar molecules. In extending the down-scaling approach to more complicated structures, we will present a model calculation of the field geometry and molecule trajectories for an on-chip decelerator discussing possible spatial configurations.

[1] Stephan Schulz et al., 2004, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 020406.

MO 22.6 Sa 10:30 Poster HU

EXPERIMENTAL STUDY OF COLD ATOM-MOLECULE COLLISIONS IN A MAGNETIC TRAP — ●SOPHIE SCHLUNK¹, ALLARD MOSK², WIELAND SCHÖLLKOPF¹ und GERARD MEIJER¹ — ¹Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany — ²University of Twente, Enschede, The Netherlands

Cooling and trapping of molecules is difficult mainly because laser cooling, in contrast to atoms, has not been applicable to molecules. In addition, cooling a molecular gas by forced evaporation or by sympathetic cooling with atoms has not yet been demonstrated at sub-millikelvin temperatures. Its efficacy depends on the rates of elastic and inelastic (trap-loss) collisions. For molecule-molecule as well as for most atom-molecule collisions the corresponding low temperature cross sections cannot be predicted by theory because of uncertainties in the best-known interaction potentials. We plan to experimentally study cold atom-molecule collisions. A large elastic-to-inelastic collision-rate ratio is prerequisite to sympathetically cool molecules with atoms in a 2-species trap.

We have cooled Rb-atoms in a standard magneto-optical trap (MOT) loaded from a Zeeman-slower. After transfer to and adiabatic compression in a magnetic trap a density on the order of 10^{11} atoms/cm³ and a temperature of about 1 mK is expected. We plan first to study collisions between Rb-atoms and molecules at well defined and variable relative velocities by colliding a thermal or Stark-decelerated beam of heteronuclear molecules (e.g. NO, CO*, or ND₃) with the cold Rb-atom target. Eventually, we plan to explore sympathetic cooling of heteronuclear polar molecules with Rb-atoms confined simultaneously in 2-species trap.

MO 22.7 Sa 10:30 Poster HU

Fragmentation dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons — ●ADALBERT DING, CHRISTIAN LENSKI, and MICHAEL LENSKI — Technische Universität Berlin, Optisches Institut, Sekr. P1-1, Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Most favoured theories concerning diffuse interstellar bands propose that the observed radiation originates from infrared fluorescences of vibronic highly excited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

Photodissociation of PAHs has been shown to be the principal process competing with radiative relaxation of these PAHs. Due to their high resilience towards decomposition PAHs are attractive compounds for photoionization studies.

Light from the Berlin synchrotron BESSY was used to investigate the fragmentation of various PAHs by means of standard ionisation and coincidence techniques. By evaporation of the solid substances in an oven an effusive beam of target molecules was produced. After having been ionized using photon energies between 10 eV and 30 eV the fragmentation of these PAHs has been analyzed by means of time of flight mass spectrometry.

At sufficiently high photon energies dissociation via splitting off H-atoms and C_xH_y-fragments is observed. The critical energies are determined and compared with appropriate values from electron bombardment ionisation. Experimentally taken breakdown curves are compared with RPKM calculations.

MO 22.8 Sa 10:30 Poster HU

DFT-Investigations of coalescence behaviour of Si₄ and Si₇ clusters on surfaces — ●WOLFRAM QUESTER¹, DOMINIK FISCHER^{2,1}, and PETER NIELABA¹ — ¹Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 78457 Konstanz — ²IBM Zürich Research Laboratory, Säumerstraße 4, 8803 Rüschlikon

Experimental results show that Si₄ and Si₇ clusters do not form islands of bulk Si on weakly interacting surfaces (HOPG). We investigated the coalescence behaviour using Density Functional Theory implemented in the CPMD code (www.cpmid.org). Potential energy curves of two approaching Si₄ clusters on two reaction channels were calculated. It could be shown that there exists a fusion barrier which is higher than room temperature. These calculations will be extended to Si₇ clusters.

To get information about the influence of the substrate a calculation of a Si₄ cluster on a gold surface was performed. This simulation revealed that gold is not suited as substrate for depositing Si clusters.

MO 22.9 Sa 10:30 Poster HU

Reaction of mass selected vanadium oxide cluster ions with oxygen, sulfur dioxide and water. — ●MATHIAS BRÜMMER¹, SARA FONTANELLA¹, CRISTINA KAPOSTA¹, GABRIELE SANTAMBROGIO¹, LUDGER WÖSTE¹, and KNUT ASMIS² — ¹Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik, Arnimallee 14, 14195 Berlin — ²Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft, Abteilung Molekülphysik, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Using a temperature-controllable frequency ion trap, we investigated the reaction kinetics of vanadium oxide cluster anions and cations with oxygen, sulfur dioxide and water under multi-collision conditions. The ion trap is inserted into a tandem quadrupole mass spectrometer to in-

investigate mass selected cluster ions. By mass selected detection of the formed reaction products as a function of trap temperature and trapping time we were able to get informations about reaction paths and the kinetics of product formation.

MO 22.10 Sa 10:30 Poster HU

Influence of size and composition on the reaction kinetics of binary gold-silver cluster anions in an rf-ion trap — ●DENISIA POPOLAN, JAN HAGEN, LIANA D. SOCACIU, MIHAI E. VAIDA, BRUNO S. SCHMIDT, THORSTEN M. BERNHARDT, and LUDGER WÖSTE — Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

Small metal clusters were subject of many experimental and theoretical investigations in the last decade because of their fascinating size-dependent physical and chemical properties, which differ significantly from those of the atom and the bulk. The investigation of small charged clusters in the gas phase may even add to an understanding of catalytic reaction mechanisms. In contrast to the extensively studied electronic and structural properties of pure gold and silver clusters in the gas phase and on surface, considerably less information is available about the bimetallic silver-gold clusters, although supported bimetallic particles are promising candidates for industrial heterogeneous catalysis. In this context, we have investigated the reactive behaviour of binary $Ag_nAu_m^-$ clusters in an rf-ion trap setup. It was found that $AuAg^-$ reacts with O_2 reactive gas, and remains inert against CO. Surprisingly, the mixed silver-gold trimers present non-reactive character toward both, O_2 and CO. A comparison between reaction behaviour of pure Ag_n^- , Au_m^- and mixed $Ag_nAu_m^-$ in the presence of O_2 and CO reactive gas will be presented.

MO 22.11 Sa 10:30 Poster HU

Photoelectron spectroscopy of Na_n^- with $n=3-1600$ — ●OLEG KOSTKO and BERND V. ISSENDORFF — Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

Size-selected sodium cluster anions with temperatures of $T=100$ K have been studied by photoelectron spectroscopy in a very broad size range. The spectra exhibit clear structures which in combination with ab initio DFT calculations can be used to identify the geometry of the clusters. Icosahedral symmetry prevails, but other motifs are observed as well. A simple new evaluation technique is introduced which measures the modulation of the photoelectron spectra. Hereby one can compress the whole data set into one single graph, which allows one to easily identify electronic and geometric shell closings.

MO 22.12 Sa 10:30 Poster HU

Angular resolved cluster photoelectron spectroscopy — ●CHRISTOF BARTELS, CHRISTIAN HOCK, and BERND V. ISSENDORFF — Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

Measuring the angular distribution of photoelectrons after photoionization or detachment yields information about the nature of the electron orbitals as well as the excitation process. A new imaging spectrometer has been constructed which can be used for high resolution angular resolved photoelectron spectroscopy on size-selected cluster anions and cations. It will be employed for a number of different studies. Firstly it is planned to do nanosecond spectroscopy on metal and semiconductor clusters, in order to study details of the electronic structure of this particles. Secondly it will be used for femtosecond spectroscopy of metal clusters, in order to clarify details of multiphoton electron detachment as well as to measure ultrafast relaxation times. First results are presented.

MO 22.13 Sa 10:30 Poster HU

Femtosecond photoelectron spectroscopy of sodium clusters — ●ABDOLLAH MALAKZADEH, CHRISTIAN HOCK, CHRISTOF BARTELS, RAPHAEL KUHNEN, and BERND V. ISSENDORFF — Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

Recently we have shown that the electron gas in a free sodium cluster can be heated by a single fs-laser pulse to temperatures high enough for thermal electron emission to occur. This emission can be described by a simple model: the laser excites the collective motion of the electrons (the plasmon), which after a very short time (a few fs) decays into single electron-hole excitations. Due to the strong electron-electron interaction within a short time this nonthermal energy distribution of the electrons is transformed into a thermal one. The electron gas then cools by electron-phonon coupling. Time-resolved pump-probe photoelectron and photofragmentation spectroscopy has been applied to measure the

electron-phonon-coupling constant as a function of cluster size. This has been done using relatively long laser pulses ($\tau \approx 200$ fs). In order to obtain more information about the early stages of the excitation, shorter laser pulses are necessary. Therefore a NOPA (noncollinear optical parametric amplifier) has been constructed, which allows the production of wavelength tunable, short ($\tau < 50$ fs) laser pulses, as well as a hollow capillary compressor. The performance of these devices and first results for sodium clusters are discussed.

MO 22.14 Sa 10:30 Poster HU

Infrared Photodissociation Spectroscopy of Gas-Phase Mass-Selected Vanadium Oxide Cluster Anions — ●GABRIELE SANTAMBROGIO¹, MATHIAS BRÜMMER¹, JOACHIM SAUER², LUDGER WÖSTE¹ und KNUT ASMIS³ — ¹Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195, Berlin — ²Institut für Chemie, Humboldt-Universität Berlin, Unter den Linden 6, 10099, Berlin — ³Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Molekülphysik, Faradayweg 4-6, 14195, Berlin

Infrared photodissociation spectroscopy is one of the few methods available to investigate the structure of selected clusters in the gas-phase. Here we present the first infrared spectra of gas-phase mass-selected vanadium oxide cluster anions in the spectral region from 6 to 16 microns. Anions were produced by laser vaporization and excited using tunable infrared radiation from a free electron laser (FELIX, at the FOM Institute for Plasma Physics in Nieuwegein, NL). We investigated clusters from $V_2O_6^-$ up to $V_8O_{20}^-$. By comparison with DFT calculations we were able to unambiguously determine the structure of the clusters. The structures of the small anions are similar, though not identical, to those already observed for the cationic species, consisting of a planar central V-O-V-O ring. For larger anions we observed for the first time the predicted highly symmetric cage structures. Furthermore, we found a size-dependent charge localization in polyhedral cage structures of $(V_2O_5)_n$ clusters ($n=2,3,4$).

MO 22.15 Sa 10:30 Poster HU

Melting of Cluster: where do the Magic Numbers come from? — ●CHRISTIAN HOCK¹, HELLMUT HABERLAND¹, THOMAS HIPPLER¹, JÖRN DONGES¹, OLEG KOSTKO¹, MARTIN SCHMIDT², and BERND V. ISSENDORFF¹ — ¹Department of Physics, University of Freiburg, 79104 Freiburg, Germany — ²Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, 97406 Orsay, France

Melting temperatures of Na clusters show size dependent fluctuations which have resisted interpretation so far. We discuss that these temperatures in fact cannot be expected to exhibit an easily understandable behaviour. The energy and entropy differences between the liquid and solid clusters turn out to be much more relevant parameters. They exhibit pronounced maxima which correlate well with *geometrical* shell closings, demonstrating the importance of geometric structure for the melting process. Icosahedral symmetry dominates, a conclusion corroborated by new photoelectron spectra measured on cold cluster anions. In the vicinity of the geometrical shell closings the measured entropy is in good agreement with a simple combinatoric model.

MO 22.16 Sa 10:30 Poster HU

Doppelionisationsmechanismen kleiner Cluster — ●T. JAHNKE¹, A. CZASCH¹, M. SCHÖFFLER¹, S. SCHÖSSLER¹, A. KNAPP¹, M. KÄSZ¹, J. TITZE¹, C. WIMMER¹, K. KREIDI¹, R. E. GRISENTI¹, A. STAUDTE¹, O. JAGUTZKI¹, U. HERGENHAHN², H. SCHMIDT-BÖCKING¹ und R. DÖRNER¹ — ¹Institut für Kernphysik, J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main, August-Euler-Str. 6, D-60486 Frankfurt, Germany — ²Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstr. 2, D-85748 Garching, Germany

In der letzten Zeit konnte "Interatomic Coulombic Decay" (ICD) an Clustern eindeutig experimentell nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit, wird an einem Neon Dimer gezeigt, daß auch andere Doppelionisationsmechanismen in Clustern auftreten können.

Die vorgestellten Ergebnisse wurden mit Hilfe von multikoinzidenter Impulsspektroskopie (COLTRIMS) am BESSY II gemessen: Alle 4 Fragmente eines doppelionisierten Dimers (2 Neonionen und 2 Elektronen) wurden für jedes Photoionisationsereignis nachgewiesen. Die hieraus erhaltenen hochdifferenziellen Wirkungsquerschnitte können einzelnen Ionisationsmechanismen zugeordnet werden und werden hier vortgestellt.

MO 22.17 Sa 10:30 Poster HU

Absorption von Mg-Atomen in Heliumtropfen — ●ANDREAS PRZYSTAWIK, SEBASTIAN GÖDE, JOSEF TIGGESBÄUMKER und KARL-HEINZ MEIWES-BROER — Institut für Physik, Universitätsplatz 3, 18051 Rostock

Bei einer Düsenstrahlexpansion von Helium ins Vakuum entstehen ultrakalte Heliumtröpfchen, die beim Passieren einer Pickup-Zelle Atome aus einem Dampf niedriger Dichte aufnehmen können [1].

Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie sowie resonante Zwei-Photonen-Spektroskopie an Magnesiumatomen zeigen, dass sich Magnesiumatome im Inneren des Tropfens befinden [2,3]. Die Aufspaltung des Überganges in zwei Komponenten wird im Rahmen eines modifizierten Blasenmodells als Quadrupolschwingung des umgebenden Heliums aufgrund der nichtsphärischen Elektronenverteilung des angeregten Atoms gedeutet. Neue Messungen zeigen jedoch, daß die relative Intensität der beiden Komponenten durch die Wahl der Bedingungen, insbesondere durch den Dampfdruck in der Pickup-Zelle, beeinflusst werden kann.

[1] A. Bartelt, J.D. Close, F. Federmann, N. Quaa und J.P. Toennies, Phys. Rev. Lett. **77**, 3525 (1996)

[2] J. Reho, U. Merker, M.R. Radcliff, K.K. Lehmann und G. Scoles, J. Chem. Phys. **112**, 8409 (2000)

[3] T. Diederich, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, J. Chem. Phys. **116**, 3263 (2001)

MO 22.18 Sa 10:30 Poster HU

Photoionisation von Alkaliclustern auf Helium-Nanotröpfchen — ●O. BÜNERMANN, S. CUNOVIC und F. STIENKEMEIER — Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld

Auf der Oberfläche von Helium-Nanotröpfchen ist es möglich, Moleküle und kleine Cluster aus Alkaliatomen zu bilden. Wir haben diese mittels resonanter 2-Photonen Photoionisation untersucht, um Aussagen über elektronische Anregungen der Cluster zu erhalten. Die Photoionisation besitzt dabei gegenüber Fluoreszenzmethoden den Vorteil, dass sie auch Zustände detektiert, die strahlungslos zerfallen. Zudem können die erzeugten Ionen massenselektiv nachgewiesen werden und somit zusätzlich Aussagen über die Fragmentation der Alkalicluster nach einer Anregung gemacht werden. Im Fall von Natrium und Kalium-Dimeren wurden so bisher experimentell nicht zugängliche Triplettübergänge vermessen und erste Absorptionen kleinerer Cluster in der Heliumumgebung charakterisiert.

MO 22.19 Sa 10:30 Poster HU

Depletion-Spektroskopie von dotierten Heliumnanodroplets mit einem cw-optoparametrischen Oszillator im Bereich von 3008-3039 cm⁻¹ — ●STEPHAN RUDOLPH, GÖTZ WOLNY, MARKUS ORTLIEB, KLAUS VON HAEFTEN und MARTINA HAVENITH — Ruhruniversität Bochum

Bei einer Düsenstrahlexpansion werden Heliumnanodroplets erzeugt, in denen Moleküle bei 0,37 K eingelagert und spektroskopisch untersucht werden können.

Als neue Strahlungsquelle für das mittlere Infrarot wird ein cw-optoparametrischer Oszillator (OPO) vorgestellt, der die Spektroskopie von ultrakalten im mittleren Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ermöglicht. Der OPO stellt eine cw-Strahlungsquelle mit hoher Leistung (max. 2,9 W), hoher Durchstimmbarkeit (2,9-3,9 μm) und schmaler Linienbreite (≤ 1 MHz) dar. Es konnten auf Grund dieser hohen Leistung erstmalig Sättigungseffekte der Anregung bei der Spektroskopie von Methan in Heliumnanodroplets im Bereich von 3008-3039 cm^{-1} gezeigt werden.

MO 22.20 Sa 10:30 Poster HU

Full relativistic density-functional calculations of 114X and PbX dimers (with X=O, Pd, Pt, Au) — ●CRISTINA SARPE-TUDORAN¹, JOSEF ANTON¹, WOLF-DIETER SEPP¹, BURKHARD FRICKE¹, and VALERIA PERSHINA² — ¹Institut für Physik, Universität Kassel, D-34109 Kassel, Germany — ²Gesellschaft für Schwerionenforschung, D-64291 Darmstadt, Germany

A detailed study of the electronic structure and bonding of the 114X and PbX molecules (with X=Au,Pd,Pt,O) was carried out using a fully relativistic 4-component density-functional method. The intention of this study is to learn more about the differences between the homologues of the 6th and 7th row elements [1,2].

For the dimers considered in the work, the potential energy curves, the vibrational frequencies, the corresponding binding energies and bond lengths are presented. To determine the character of the binding the Mul-

iken population, the total and partial Density of States as well as the total and partial Overlap Population are analyzed.

[1] W. Liu and C. van Willen, J. Chem. Phys. **110** 3730 (1999) [2] J. Anton, B. Fricke, P. Schwerdfeger, Chem. Phys. in press

MO 22.21 Sa 10:30 Poster HU

Käfigeffekt und Dissoziation im System Br₂: Ar — ●HEIDE IBRAHIM, MARKUS GÜHR und NIKOLAUS SCHWENTNER — Institut für Experimentalphysik, Arnimallee 14, 14195 Berlin

Wir untersuchen Br₂-Moleküle in kristallinem Argon mittels fs-Pump-Probe Spektroskopie. Dazu verwenden wir durchstimmbare Laserpulse (470 bis 650 nm) mit einer Pulslänge von teilweise unter 50 fs. Für den Nachweis der laserinduzierten Fluoreszenz werden verschiedene Ladungstransfer-Emissionen im UV-Bereich vorgestellt.

Aus der Dynamik der Schwingungswellenpakete im B-Zustand (³ Π_0) leiten wir mit Hilfe eines RKR-Formalismus die intramolekularen Molekülpotentiale bis über die Gasphasen-Dissoziationsgrenze hinaus ab und diskutieren daraus den Einfluß des Argonkäfigs. Die Wellenpaketdynamik liefert bei Variation der Pump- und Probeenergie auch die Schwingungsenergielaxation. Sie wurde insbesondere im Bereich der Kreuzung mit repulsiven Zuständen in Hinblick auf eine matrixinduzierte Verstärkung der Prädissoziation untersucht.

Eine permanente Dissoziation wird über die Kinetik des Ausbleichens charakterisiert. Die Intensitätsabhängigkeit kennzeichnet die relevanten Übergänge; Reorientierung bei der Rekombination wird mit Hilfe von Polarisationsstudien diskutiert.

MO 22.22 Sa 10:30 Poster HU

Coherence of molecules in condensed phase: Cl₂ in Ar — ●MIZUHO FUSHITANI, MATIAS BARGHEER, MARKUS GÜHR, and NIKOLAUS SCHWENTNER — Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee, 14195 Berlin, Germany

Vibrational and electronic coherence of Cl₂ molecules in solid Ar was studied by using a fs pump probe technique. We observed wavepacket oscillations with two different periods: 300fs and 500fs. The shorter round trip time is assigned to the vibrational motion of the B state of Cl₂ while the longer period is due to the zone boundary lattice vibration of solid Ar. The same 500fs oscillation was also observed in the system of Br₂/Ar[1], which indicates that the modulation should be attributed to the host dynamics, not to the chromophore.

The electronic coherence between the electronic ground state and the excited B state of Cl₂ in solid Ar was studied by using a phase locked pulse pair (PLPP) as a pump pulse. Depending on the relative phase of the PLPP after each vibrational period, more or less population can be transferred to the B state if molecules keep the phase information. The population created by a PLPP was transferred to an ion-pair manifold state of Cl₂ by a probe pulse, and the LIF from the state was monitored as a function of the delay between the PLPP. We observed vibrational recurrence around 210 fs in the LIF interferogram using a PLPP at 535 nm. The contribution of zero phonon line and phonon side band to the recurrence will be discussed.

[1] M. Gühr and N. Schwentner, PCCP submitted.

MO 22.23 Sa 10:30 Poster HU

Aufbau und Betrieb einer Apparatur zur Untersuchung der Photodissoziation von Alkali-Halogeniden im Molekülstrahl — ●FALK KÖNIGSMANN¹, MARCEL DICKOW¹, WALDEMAR UNRAU¹, TOBIAS LIEBIG¹, DIETER ZIMMERMANN¹, KONSTANTIN KOROVIN² und OLEG VASYUTINSKII² — ¹Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin — ²Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

Die Analyse der Spin-Polarisation atomarer Photofragmente in Abhängigkeit vom Rückstoß-Winkel nach der Photodissoziation stellt eine produktive Methode zur Untersuchung des Photodissoziationsprozesses dar. Vorgestellt wird eine Apparatur, die es möglich macht, diesen Prozess bei unterschiedlichen Wellenlängen und Polarisierungen des ultravioletten Dissoziationslichtes zu untersuchen. Es soll durch geeignete Wahl der Wellenlänge des dissoziierenden Lichts versucht werden, nur molekulare Zustände anzuregen, die in die Grundzustände von Na und I zerfallen.

Dazu wird NaI bei einem Restdruck von 10⁶ mbar in einem widerstandsbeheiztem Ofen verdampft und mit einem Excimer-Lasergepumpten Farbstoff-Laser mit Frequenz-Verdoppelungseinheit dissoziiert. Die Absorption und Dispersion des entstehenden atomarem Natriums wird durch Scannen eines single-mode Ring-Dye-Laser um die Natrium D-Linie untersucht.

MO 22.24 Sa 10:30 Poster HU

3D-Imaging der Photodissoziation von Schwefeldichlorid — ●OLIVER OTT¹, CHRISTOF MAUL¹, ALEXEI CHICHININ^{1,2} und KARL-HEINZ GERICKE¹ — ¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, 38106 Braunschweig — ²Institute of Chemical Kinetics and Combustion, 630090 Novosibirsk, Russland

Die Photodissoziation von Schwefeldichlorid wurde mittels der in Braunschweig entwickelten dreidimensionalen Imaging-Methode untersucht, die die zustandsaufgelöste Beobachtung des dreidimensionalen Teilchenimpulses individueller Fragmente erlaubt. Chloratome im $^2P_{3/2}$ -Grundzustand sowie im angeregten ($^2P_{1/2}$) Spin-Bahn-Zustand wurden mittels resonant erhöhter Multiphotonenionisation (REMPI) und eines orts- und zeitaufauflösenden delay-line-Detektors nachgewiesen. Geschwindigkeitsverteilungen und das räumliche Anisotropieverhalten belegen, dass die Dissoziation direkt über einen 1B_1 -Zustand des Muttermoleküls erfolgt. Die experimentellen Beobachtungen bestätigen theoretische Berechnungen angeregter elektronischer Zustände des Muttermoleküls. Bestehende Diskrepanzen hinsichtlich des Absorptionsspektrums von SCl_2 konnten geklärt werden.

MO 22.25 Sa 10:30 Poster HU

Photoexcitation and Photofragmentation of the 3d-transition metal compounds $FeCl_2$ and $FeBr_2$ — ●MOHAMED AL-HADA¹, MICHAEL MARTINS², TOBIAS RICHTER¹, PETER ZIMMERMANN¹, ÖMER GÖRGÜLÜER³, ALI TUTAY³, and MEHTAP YALCINKAYA³ — ¹Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin, Germany — ²Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, 2276 Hamburg, Germany — ³Science Faculty, Istanbul University, 34459 Istanbul, Turkey

The atomic absorption spectrum of the 3d element Fe in the region of the 3p excitation is dominated by strong resonances (giant resonances) due to discrete transitions $3p^6 3d^6$ to $3p^5 3d^7$ [1]. This is caused by the large overlap of the 3p and 3d wave functions. The atomic Fe 3p photoelectron spectrum in a similar way is determined by the 3p-3d interaction resulting in a large splitting of the $3p^{-1}$ multiplet [2]. It is a challenging task to probe this interaction of an inner shell 3p hole with the 3d valence electrons for the Fe compounds $FeCl_2$ and $FeBr_2$ due to fragmentation processes which act as complex dominant processes in these molecules.

[1] H. Feist, M. Feldt, Ch. Gerth, M. Martins, P. Sladeczek, P. Zimmermann, P. Phys. Rev. A, 53,760 (1995) [2] K. Tiedtke, Ch. Gerth, M. Martins, P. Zimmermann Phys. Rev. A 64, 022705 (2001)

MO 22.26 Sa 10:30 Poster HU

Photo-induced structural changes in organic single crystals — ●JAV DAVAASAMBUU, GERHARD BUSSE, and SIMONE TECHERT — Max-Planck-Institute for biophysical Chemistry, Am Fassberg 11, 37077 Goettingen

Photo-induced structural changes in organic single crystals of 2-benzyl-5-benzylidenecyclopentanone[1] and 2,4-dichloro trans-cinnamic acid[2] have been investigated using high resolution x-ray diffraction. Single crystal to single crystal photodimerisations of these crystals are performed by irradiation monomer crystals with a high-pressure mercury lamp. The crystal structures of the monomer and the dimer for these crystals were solved by direct methods using the SHELXTL program package. In these single crystals a cyclobutane ring formed from parallel two C=C double bonds of neighbouring molecules by light irradiation. It was found that the variations of the unit cell parameters of these crystals are very small (much less than 2%). In this contribution we present our preliminary results for the photoinduced dimerisation in the single crystals.

This work was supported by the DFG, grant TE 347/1-2.

References

[1] Atkinson S.D.M., et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 6, 4-6, (2004)

[2] Nakanishi H., et al., J.C.S. Chem.Comm., 611-612, (1980)

MO 22.27 Sa 10:30 Poster HU

Photoionization and photodissociation of HCl near 236 nm using three-dimensional ion imaging — ●NIELS GÖDECKE¹, ALEXEI CHICHININ², CHRISTOF MAUL¹, and KARL-HEINZ GERICKE¹ — ¹Institut für Theoretische und Physikalische Chemie, TU Braunschweig, D-38106 Braunschweig — ²Institute of Chemical Kinetics and Combustion, 630090 Novosibirsk, Russia

The electronically excited state $HCl(B^1\Sigma^+, J' = 0)$, denoted HCl^* , has been prepared by two-photon resonant absorption of ground state

HCl at 236.000 nm and at 238.719 nm, respectively. The consequent one- or two-photon excitation at the same wavelength results in production of H^+ , Cl^+ and HCl^+ ions. The speed distributions and anisotropy parameters β for these ions have been determined by three-dimensional photofragment ion imaging technique. It has been shown that the ions are produced via different pathways, which may be denoted as resonance enhanced multi-photon ionization (REMPI) $2 + 1_i$, $2 + 1 + 1_i$, $2 + 1_i + 1$, and $2 + 2$, where the index i labels the ionizing photon. The measured velocity distribution for HCl^+ characterises the electron recoil in the photoionization of HCl^+ in other cases the information on the photodissociation steps was obtained.

MO 22.28 Sa 10:30 Poster HU

Detailed analysis of normal and resonant Auger spectra in H_2S — ●M POIGUINE¹, R PÜTTNER¹, M MARTINS², V PENNANEN², M JURVANSUU², Y JIANG¹, S AKSELA², and G KAINDL¹ — ¹Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin — ²University of Oulu, Department of Physical Sciences, 90401 Oulu, Finland

High-resolution S $2p^{-1}$ photoelectron spectra (PES) and $2p^{-1} \rightarrow X^1A_1(2b_7^{-2})$ normal Auger electron spectra (AES) of H_2S have been measured using different photon energies. These spectra were fitted simultaneously with a model that includes spin-orbit and ligand-field splittings, post-collision interaction, and vibrational fine structures in the core-excited and final states, as well as vibrational and electronic lifetime interference. This elaborated fit analysis resulted in an excellent agreement with the spectra and allowed to derive detailed information about the geometry and potential energy surfaces in the core-hole and final states. In addition, detailed analysis of photoabsorption spectra in the energy region between 167.3 and 168.3 eV are also presented, along with the corresponding resonant Auger spectra.

MO 22.29 Sa 10:30 Poster HU

Mit dem TTM2-F Potential zum kleinsten Eiskristall — ●BERNHARD BANDOW und BERND HARTKE — Institut für Physikalische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118 Kiel

Die Anzahl der lokalen Minima der Energiehyperfläche des Konfigurationsraumes von Clustern wächst exponentiell mit der Clustergröße. Gerade bei rechenintensiven Potentialen ist daher die mit vertretbarem Zeitaufwand untersuchbare Clustergröße gering. Unsere Untersuchungen von Wasserclustern mit $n_f=150$ geschehen mit Hilfe einer eigenen massiv parallelen, auf MPI (Message Passing Interface) aufsetzenden Implementierung eines Evolutionären Algorithmus (EA) zur globalen Geometrieoptimierung.

Zum Einsatz kommt dabei das TTM2-F Potential. Es läßt Verzerrungen der als polarisierbar angenommenen Wassermoleküle vermöge variabler OH-Bindungslänge und variablem HOH-Bindungswinkel zu. Ferner sind die Partialladungen nicht punktförmig, sondern verschmiert und Vielteilchenterme werden iterativ berücksichtigt. Daher ist der Rechenaufwand erheblich größer als es für die von starren Molekülen ausgehenden Potentiale der Fall ist. Von diesen ist das TIP4P-Potential der prominenteste Vertreter und die Referenz für unsere Untersuchungen.

Basierend auf den bisherigen Resultaten zeigen sich für kleine Cluster ($n_f=17$) Minimalstrukturen, die nur aus Oberflächenmolekülen bestehen. Bis zu einer Größe von $n=21$ findet ein Übergang zu Clathratstrukturen statt, die in ihrem Inneren ein einzelnes Molekül beherbergen. Darüber findet man mit wachsendem n stufenweise mehr interne Moleküle. Ein erster Vergleich mit Ausschnitten aus Eis der Modifikationen Ic, Ih, VII, VIII, IX zeigt wenigstens bis $n=100$ einen energetischen Vorteil zugunsten der optimierten Clusterstrukturen.

Die bisher einzige andere systematische Untersuchung spricht für eine Gitterstruktur im Inneren der Cluster ab etwa $n=120$, stützt sich dabei jedoch auf das TIP4P-Potential. Somit bleibt die Frage zu klären, ob und ab welcher Größe auch im Inneren der auf dem TTM2-F-Potential basierenden Cluster eine Eisstruktur anzutreffen ist.

MO 22.30 Sa 10:30 Poster HU

High-resolution resonant Auger (RA) spectra of high- n $3d^{-1}n\lambda$ excitations in HBr — ●R. PÜTTNER¹, Y. F. HU², G. M. BANCROFT³, A. KIVIMÄKI⁴, M. JURVANSUU⁴, H. AKSELA⁴, and S. AKSELA⁴ — ¹Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin — ²Canadian Light Source Inc., University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada — ³University of Western Ontario, London, On, Canada — ⁴University of Oulu, 90401 Oulu, Finland

High-resolution RA spectra of transitions to the non-dissociative final

states $4p\pi^{-2}n\lambda$ of HBr subsequent to $3d^{-1}m\lambda$ excitations are presented. The spectra subsequent to the $3d^{-1}5s, 5p$ excitations can be described by the splitting of the $4p\pi^{-2}$ final state and a coupling of the Rydberg electron, with little vibrational fine structure. However, the spectra due to $3d^{-1}7p, 8p$ excitations exhibit complex features which can be explained

with RA transitions to a number of different final states in combination with a vibrational profile for each transition similar to that of the $3d^{-1} \rightarrow 4p\pi^{-2}$ normal Auger process. The observed number of final states cannot be explained with the spectator/shake model for RA spectra but requires the consideration of non-monopole transitions.

MO 23 Femtosecond Spectroscopy

Zeit: Samstag 14:00–16:00

Raum: HU 2091

MO 23.1 Sa 14:00 HU 2091

Untersuchung der Triplettbildung in Farbstoff/ Halbleitersystemen — •MARTIN O. LENZ und JOSEF WACHTVEITL — Universität Frankfurt, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt/ Main

Photosensibilisierte Halbleiter spielen eine zentrale Rolle bei neuartigen Solarzellen wie z.B. der Grätzel-Zelle. Um den Elektronen-Transfer bei dieser Art von Solarzellen besser verstehen zu können und diese weiter zu optimieren, werden verschiedene Farbstoffe mit unterschiedlichen elektronischen Kopplungsstärken untersucht und im Hinblick auf die Dynamik der Elektronen-Injektion charakterisiert, u.a. auch Merocyanine. Für diese Moleküle ist bekannt, dass es nach Photoanregung zur Bildung eines langlebigen Triplett-Zustandes kommen kann.

Mittels zeitaufgelöster breitbandiger UV-VIS-Femtosekunden-Absorptionsspektroskopie haben wir sowohl die Dynamik purer Merocyanine nach Photanregung als auch die Dynamik des Elektronen-Transfers verschiedener Merocyanin-Halbleiter-Systeme untersucht. Dabei wurde neben der Elektronen-Injektion und der Entstehung des Kations beobachtet, dass die Effizienz und die Rate der Bildung des Triplett-Zustandes durch Kopplung an Halbleiter-Kolloide beeinflusst werden kann. Für gekoppelte reaktive Systeme (Merocyanin/TiO₂) kommt es zu keiner Besetzung dieses Zustandes, im Falle von gekoppelten nicht-reaktiven Systemen (Merocyanin/ZrO₂) ist die Besetzung des Triplets im Vergleich zu reinen Farbstoffsystemen verlangsamt. Diese Beobachtungen sollen im Hinblick auf mögliche Konsequenzen für eine weitere Entwicklung von Farbstoff/Halbleitersystemen diskutiert werden.

MO 23.2 Sa 14:15 HU 2091

Femtosecond pump-repump-probe spectroscopy of the solvated electron in methanol: The role of H-bonds — •ANDY THALLER, ROBERT LAENEN, and ALFRED LAUBEREAU — Technische Universität München, Physik-Department E11, James-Franck-Strasse, D-85748 Garching

We present a detailed investigation of the solvated electron in methanol. The electrons are generated via two photon absorption of the third harmonic (4.5 eV, 100 fs) of a regenerative amplified Ti:Sapphire laser. Part of the original pulse at 820 nm is used to selectively re-excite the electrons at a certain time after generation (preparation time). The induced ΔOD of the sample due to generation or re-excitation is obtained polarization-resolved using probe pulses ranging from 450 nm to 2.4 μm .

In a global analysis a kinetic model is fitted to our data. This yields temporal and spectral information used to interpret the nature of the involved transient species. With this approach we reach a detailed microscopic model that emphasizes the important role H-bonds in the solvation shell play in electron solvation dynamics.

MO 23.3 Sa 14:30 HU 2091

Photoionisation dynamics of longchained alcohols and alkanes — •MARTIN K. FISCHER, ANDY THALLER, and ALFRED LAUBEREAU — Technische Universität München, Physik-Department E11, James-Franck-Strasse, D-85748 Garching

The photoionization process of the longchained molecules dodecane and decanol is compared to study the effect of hydrogen bonding in electron trapping process. The relaxation dynamics are investigated after two photon excitation at 9.2 eV (pump 270 nm) in a large spectral range from 450 nm to 5.2 μm .

The transient absorption spectra measured in decanol show two separate absorption bands: The well known absorption band of an electron in a solvation shell of O-H-groups and a notable absorption band in the near IR at around 0.6 eV not reported previously. To identify this feature as a new kind of trap, investigations in a comparable alkane are conducted. In fact, in dodecane an absorption with the same dynamics and very similar spectral features can be observed. As a result the absorption can be

clearly assigned to a solvated electron localized in a shell of C-H-groups.

A comparison of the results on decanol with dodecane and methanol is presented. Clear evidence is provided for the existence of two different electron traps in decanol formed on the one hand by O-H-groups of the alcohol as in methanol and, on the other hand by C-H-groups of the alkylic part as in dodecane.

MO 23.4 Sa 14:45 HU 2091

A compact laser flash photolysis technique compatible with ultrafast pump-probe setups — •STEFAN ROTH¹, ULI SCHMIDHAMMER¹, ALEXANDER TISHKOV², EBERHARD RIEDLE¹, and HERBERT MAYR² — ¹LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München — ²Department Chemie, Organische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

Photoinduced chemical reaction cycles can display time scales from few femtoseconds to milliseconds. We can readily monitor the femtosecond and picosecond regime with state of the art light pulses. Laser Flash Photolysis classically provides an effective method up to the ns timescale. The recent development of pulsed diode lasers and high power light emitting diodes (LEDs) open the route to a miniaturized laser flash photolysis system that is fully compatible with the femtosecond setup.

Instead of a high power lamp laser diodes or LEDs at various wavelengths in the visible and NIR are used as monitoring beam. These small sized semiconductor devices are positioned in an ultrafast pump-probe setup substituting the femtosecond white light or single wavelength probe. The sample is excited in both setups with fully tunable femtosecond pulses.

To demonstrate the versatile options of the system, we investigate the photoinduced chemistry of benzhydryl cations with the nitrite ion. The photodissociation takes some 100 fs while the combination is detected with 500 ps (for diode lasers) to few nanosecond resolution. In this way the full reaction cycle can be monitored with identical excitation conditions.

MO 23.5 Sa 15:00 HU 2091

Direct measurement of the group velocity mismatch and derivation of the refractive index dispersion for solvents in the ultraviolet — •IDA Z. KOZMA, PATRIZIA KROK, and EBERHARD RIEDLE — LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München

In order to predict the group velocity mismatch (GVM) between interacting pulses the wavelength dependence of the refractive index of the medium must be known. The GVM is crucial for the temporal resolution that can be obtained in an ultrafast experiment. Data are hardly available in the literature and their accurate measurement remains a challenge especially in the UV. A new method for use in the UV was developed for the direct measurement of the GVM. It is based on a standard pump probe arrangement with a sample of considerable thickness, making the precise determination of the GVM possible. From the measured wavelength dependence of the GVM the refractive index dispersion can be determined. To illustrate the accuracy of the method we measured the GVM of water because its refractive index dispersion is well documented in the literature. Our experimental results show a good agreement with reported data. The GVM was measured and dispersion formulae were derived in the 230 to 640 nm spectral range for eleven solvents, supplying data useful for the most common spectroscopic situations.

MO 23.6 Sa 15:15 HU 2091

Position Sensitive Detection of Fragmentation of Fullerenes after Femtosecond Laser Irradiation — •C.P. SCHULZ¹, M. BOYLE¹, T. LAARMANN¹, K. HANSEN², E.E.B. CAMPBELL², and I.V. HERTEL¹ — ¹Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2a, D-12489 Berlin, Germany — ²Dept. of Experimental Physics, Göteborg University and Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, Sweden

The fragmentation of fullerenes after photo excitation is interesting

because of the competition between the strong binding energy (10 eV for a C_2 loss) and the relatively low ionization energy of 7.6 eV. The photo-fragmentation of fullerenes after nanosecond pulses has been found to proceed through statistical mechanisms and is characterized by sequential C_2 loss. Here, we study the fragmentation of fullerenes after femtosecond laser irradiation with a time-of-flight spectrometer and a position sensitive detector (RoentDek). Using statistical models, we are able to extract an initial internal temperature, as well as derive a general formula to predict the velocity distribution of the fragment ions as a function of the number of C_2 units lost. The good agreement of the measured velocity distributions indicates that the fragmentation of fullerenes after femtosecond laser irradiation is statistical in nature.

MO 23.7 Sa 15:30 HU 2091

A New Spectroscopic Method: Frequency-Selective Spectroscopy using Shaped Femtosecond Laser Pulses — ●JAKOW KONRADI, AJAY K. SINGH, and ARNULF MATERNY — International University Bremen, School of Engineering and Science, Campus Ring 1, 28759 Bremen (e-mail: a.materny@iu-bremen.de)

The use of femtosecond lasers limits the spectral resolution considerably. Fourier-transform limited pulses of a length of 100 fs have a spectral width of approximately 150 cm^{-1} . Therefore, ultrashort pulses are exclusively used for spectroscopy in the time domain. Recently, we have demonstrated that a change of the chirp of femtosecond laser pulses has a striking influence on the spectrum arising from the light-matter interaction. In our contribution we will present our latest results on frequency-selective spectroscopy with spectrally broad ultrashort pulses. Using nonlinear four-wave mixing spectroscopic techniques like CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering), we excite several vibrational modes in a molecule at the same time. These modes usually contribute to the spec-

trum resulting in a poorly resolved counterpart of the spectrum obtained using narrow band lasers. This changes completely if the phase shape of the laser pulse is varied. Applying a computer-controlled pulse shaper we are able to optimize the specific spectral lines. For the optimization we use as feedback the spectrum detected by a polychromator in a learning evolutionary algorithm that step by step improves the phase of one of the exciting femtosecond laser pulses. With this method we are able to filter out weak lines and/or suppress lines that normally dominate the spectrum due to their large intensity.

MO 23.8 Sa 15:45 HU 2091

Manipulation photochemischer Prozesse durch intensive Femtosekunden-Laserpulse: Aufbau und erste Ergebnisse — ●HANS GEORG BREUNIG und KARL-MICHAEL WEITZEL — Philipps-Universität Marburg, Institut für Physikalische Chemie

Wir stellen einen Aufbau zur Untersuchung ultrakurzer photochemischer Prozesse in Molekülonen vor. Der Aufbau besteht aus einem Femtosekunden-Lasersystem, das in zwei Strahlen Pulse unterschiedlicher Wellenlängen bereitstellt. Die Wellenlänge beider Strahlen lässt sich unabhängig voneinander im UV- bis zum IR-Bereich einstellen. Die Pulsdauern liegen im Bereich von 50 fs. Der Nachweis der Molekülonen erfolgt durch ein Flugzeitmassenspektrometer.

Erste experimentelle Ergebnisse zur Ionisation und Dissoziation von DCI durch intensive, nicht-resonante Laserpulse werden vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeute der Dissoziation, die zur Bildung von Cl^+ und D^+ führt, experimentell durch die Intensität der Pulse kontrolliert werden kann. Insbesondere ergibt sich mit zunehmender Intensität ein signifikanter Anstieg des Verhältnisses der D^+ - und Cl^+ -Ionen ausbeute.

MO 24 Theory I

Zeit: Samstag 14:00–16:15

Raum: HU 2097

MO 24.1 Sa 14:00 HU 2097

Effective Hamiltonian for the 1-body Reduced Density Matrix functional theory — ●NEKTARIOS LATHIOTAKIS, NICOLE HELBIG, and E.K.U. GROSS — Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195, Berlin

One-body reduced density matrix (1-RDM) functional theory is an appealing choice to tackle the many-electron problem in atoms, molecules and solids. It has been shown to predict accurately the correlation energy in small molecular systems. 1-RDM functionals are usually expressed in terms of, and minimized with respect to, the natural orbitals and the corresponding occupation numbers.

There exists no non-interacting Kohn-Sham system reproducing the 1-RDM of interacting particles. We will demonstrate, however, that one can define a non-interacting system yielding only the natural orbitals of the interacting system. The effective Hamiltonian of this non-interacting system will be investigated, the meaning of its energy spectrum is discussed and a perturbative scheme to evaluate this Hamiltonian will be presented.

MO 24.2 Sa 14:15 HU 2097

Orbital Functionals in Current-Density Functional Theory — ●STEFANO PITTALIS, STEFAN KURTH, and NICOLE HELBIG — Freie Universität Berlin, Theoretische Physik, Arnimallee 14, D-14195 Berlin

A proper description of many-electron systems in the presence of magnetic fields within a density functional framework requires the current density to be used as basic variable besides the electron density. Unlike in ordinary spin-density functional theory, where only the coupling of the magnetic field to the spin degrees of freedom is taken into account, in current density functional theory (CDFT) one also allows for coupling to the orbital degrees of freedom. We will show how the Optimized Effective Potential formalism is extended to CDFT and present a practical scheme for the calculation of the xc-potential and xc-vector potential within a KLI-type approximation. Numerical results will be presented for open shell atoms.

MO 24.3 Sa 14:30 HU 2097

Different Variational Approaches to the Relativistic two-center Coulomb Problem — ●HUI ZHANG, HONGJUN LUO, and DIETMAR KOLB — FB 18, Univ. Kassel

In a recent paper [1] we showed that the minimax approach gives a perfect solution to the relativistic two-center Coulomb problem for the light H_2^+ and the super-heavy Th_2^{179+} , free of any artefacts. However the nonlinear energy dependence makes the calculations very expensive. Now we succeeded in variational linearizations where the well known kinetic balance may be viewed as the simplest approximation: by doubling the space of variational parameters and generating a systematic basis for the small spinor components the minimax values may be reached with high precision however keeping it a linear eigenvalue problem. Detailed comparisons with traditional 4-spinor and kinetic balance LCAO are made and further applications given.

[1] H. Zhang, O.Kullie, D. Kolb, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37, 905 (2004)

MO 24.4 Sa 14:45 HU 2097

Small molecules in VUV fields — ●BJÖRN ZIMMERMANN and JAN-MICHAEL ROST — Max-Planck-Institute for the Physics of Complex Systems, Nöthnitzer Str. 38, 01187 Dresden

In the near future the free electron laser in the VUV regime (XFEL) will become a reality. This will open to door to the short wave length regime in very intense fields, on which hardly anything is known. However, at the TESLA test facility it was already possible to perform with the very first XFEL light pioneering experiments on clusters and small molecules. We will present first results towards the understanding of the effects of those extreme VUV fields on small molecules.

MO 24.5 Sa 15:00 HU 2097

Electronic structure and core-hole dynamics of Ozone — ●KAROLINE WIESNER — Center for Computational Science and Engineering, University of California Davis, One Shields Ave, Davis, CA 95616

The electronic structure of the ozone molecule has been studied with spectroscopic techniques and computations, focusing on core-hole states. The electronic configuration and the nuclear dynamics of O_3 have been found to be highly correlated. Effects of this correlation are found in several experiments. In this presentation a few results of that study will be focused on. Core ionization was studied with electron spectroscopy using synchrotron radiation. The induced nuclear dynamics observed are inherently different for ionization of the two sites. Ab-initio MRCI com-

putations of the electronic configurations for the two core-ionized states explain the nuclear dynamics in terms of changes in the orbitals involved in the dominant configurations. Another effect of this correlation was found in Resonant Auger Spectroscopy (RAE) experiments. A symmetry break in excitation probability was observed. It is explained with vibronic coupling between two core-excited states that leads to localization of the excitation to one of the two chemical bonds. This result verifies the localized picture of core excitation in large molecular systems, even when symmetry-equivalent sites are involved.

MO 24.6 Sa 15:15 HU 2097

Reaktionsquerschnitte und Geschwindigkeitskonstante der komplexbildenden S_N2 -Reaktion $Cl^- + CH_3Cl \rightarrow ClCH_3 + Cl^-$ — ●CARSTEN HENNIG und STEFAN SCHMATZ — Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Tammanstr. 6, D-37077 Göttingen

Die Aufklärung des S_N2 -Mechanismus in der Chemie ist von grundlegendem Interesse. Wir berichten von Berechnungen der Reaktionsquerschnitte und Geschwindigkeitskonstanten der symmetrischen S_N2 -Reaktion $Cl^- + CH_3Cl \rightarrow ClCH_3 + Cl^-$ in einem dimensionsreduzierten Modell. Dabei werden die beiden C-Cl-Streckschwingungen, die Inversionsschwingung der Methylgruppe sowie die hochfrequente C-H-Streckschwingung in einer zeitunabhängigen quantenmechanischen Streurechnung explizit berücksichtigt.

Von besonderer Bedeutung ist der Einfluss der häufig als Beobachtermoden behandelten Inversionsschwingung und der C-H-Streckschwingung. In den Reaktionsquerschnitten zeigt sich – im Gegensatz zu diesem Konzept – noch deutlicher als in den zuvor berechneten Reaktionswahrscheinlichkeiten ein starker kooperativer Effekt der C-Cl-Streckschwingung mit der Inversionsschwingung sowie die Möglichkeit des Energietransfers aus der C-H-Streckschwingung.

Die Geschwindigkeitskonstante weist eine klare Abweichung vom experimentell bekannten Wert auf. Zur Erklärung wird auf mögliche neue Modelle zur Behandlung der Drehimpulse sowie der Abweichung von der Kollinearität eingegangen.

MO 24.7 Sa 15:30 HU 2097

Internal dynamics in $(CH_3)_3SnCl$: FT-MW and Permutation-Inversion (PI) group theoretical investigations — ●MELANIE SCHNELL^{1,2}, JENS-UWE GRABOW¹, and JON HOUGEN² — ¹Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie, D-30167 Hannover — ²National Institute of Standards and Technology, Optical Technology Division, Gaithersburg, MD 20899, USA

The rotational spectrum of the C_{3v} -symmetric trimethyl tin chloride $(CH_3)_3SnCl$, a molecule with three methyl tops connected to a tin atom, has been studied using a pulsed supersonic jet FT microwave spectrometer. The internal rotations of the methyl tops are hindered by barriers of about 150 cm^{-1} leading to a complex splitting pattern of the rotational levels. Consequently, one single rotational transition of $(CH_3)_3SnCl$ splits into more than 1000 lines due to internal rotation, quadrupole coupling of the chlorine nucleus, and the large amount of Sn and Cl isotopomers. The high barrier group theoretical tunneling-rotational formalism appro-

priate for the PI group G_{162} is used to support the spectroscopic analysis by deriving splitting patterns of the rotational levels as well as statistical weights. A combination of group theory and Stark effect measurements have been used to determine the dipole moment of $(CH_3)_3SnCl$ to be $4.0925(41)\text{ D}$ and to distinguish between levels of the different rotational-torsional species of G_{162} , since only the A_1 , A_2 , I_4 and I_5 levels will have solely a second order Stark effect. It can be shown that the A_1 and A_2 species in G_{162} can be fitted to a rigid rotor Hamiltonian enabling the determination of the Sn-Cl bond length to 2.5448 Å .

MO 24.8 Sa 15:45 HU 2097

Chrysazine, a possible molecular optical switch? — ●A. G. ZACARIAS and E. K. U. GROSS — Institut fuer Theoretische Physik, Freie Universitaet Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

The basic idea of molecular electronics is to use single molecules as the basic elements (transistors, wires, etc.) of electronic devices. The leads can be combined with a huge variety of molecules allowing one to custom-build a virtually infinite number of distinct possible molecular electronic devices. The approach used here to calculate the current-voltage characteristics of single molecules is based on time-independent density functional theory and Green's function techniques. We have investigated the transport properties of the Chrysazine molecule and some of its derivatives. These molecules are known to be biologically active due to a proton transfer from the marginal to the central oxygen. We have calculated the current-voltage characteristics for different isomers in order to clarify how the position of the proton influences the transport properties of these molecules. The possibility of using these molecules as optical switches will be explored.

MO 24.9 Sa 16:00 HU 2097

How to measure the electron mass with two protons? — ●VALENZUELA SALAZAR TRISTÁN, SENEM KILIC, JEAN-PHILIPPE KARR, REMY BATTESTI, and LAURENT HILICO — D'épartement de physique et modélisation, Université d'Evry, rue du père André Jarlan, 91025 Evry cedex, France

The vibrational energy levels of the H_2^+ molecular ion mainly depends on the very well known Rydberg constant and on the electron to proton mass ratio m/M . It is thus possible to measure directly this mass ratio from a spectroscopy experiment between to vibrational levels. Because H_2^+ is an homonuclear ion, one must use two photon spectroscopy. We have shown [Hil01] that one of the most favourable transition is the $J=0, v=0$ to $v=1$ infra red transition at 9.13 microns.

We have built a RF Paul trap for H_2^+ ion trapping. The $v=0$ ions can be selected by UV photodissociation of the $v>0$ levels. The transition to the $v=1$ level will be excited using laser light at 9.13 microns and detected by UV photodissociation.

We are currently developing the 9.13 microns laser source. It is a quantum cascade laser (QCL) frequency locked to a stabilised CO2 laser.

[Hil01] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud, and D. Delande Polarizabilities, light shifts and two-photon transition probabilities between $J=0$ states of the H_2^+ and D_2^+ molecular ions J. Phys. B 34, 491 (2001).

MO 31 Ultrafast Photochemistry

Zeit: Montag 10:15–12:30

Raum: HU 2091

Hauptvortrag

MO 31.1 Mo 10:15 HU 2091

Nuclear wavepacket motion in ultrafast chemical reactions in solution — ●TAHEI TAHARA, SATOSHI TAKEUCHI, and KUNIHICO ISHII — Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako 351-0198, Japan

Thanks to the improvement of ultrashort-pulse lasers, we are now able to directly observe nuclear wavepacket motion of excited-state polyatomic molecules in solution. We chose cis-stilbene, diphenylcyclopropenone and 10-hydroxybenzoquinoline that undergo prototypical ultrafast photochemical reactions (isomerization, dissociation and proton transfer, respectively), and carried out ultraviolet-visible two-color pump-probe experiments with time-resolution of 30 - 70 fs. In each system, we successfully observed the nuclear wavepacket motion of the excited state. We discuss the assignment of the motions observed and their relevance to the reaction coordinate [1,2].

1. K. Ishii, S. Takeuchi and T. Tahara, Chem. Phys. Lett., 398, 400 (2004).

2. S. Takeuchi and T. Tahara, J. Chem. Phys., 120, 4768 (2004).

MO 31.2 Mo 10:45 HU 2091

Ionization and Fragmentation of C60 Fullerenes Exposed to Intense Laser Radiation with a Pulse Duration down to 9 fs — ●I. SHCHATSININ, G. STIBENZ, G. STEINMEYER, T. LAARMANN, C.P. SCHULZ, and I.V. HERTEL — Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2a, D-12489 Berlin, Germany

Fullerenes are interesting model systems for studying the dynamics of ionisation and energy coupling in large but finite systems with many degrees of freedom. We have investigated the photo excitation and ionisation of C_{60} fullerenes with intense fs laser radiation. Ultrashort pulses with a duration of about 9 fs and an intensity up to $5 \times 10^{14}\text{ W/cm}^2$ have been focused on the molecular beam. From a detailed analysis of the resulting time-of-flight mass spectra as a function of important laser parameters, i.e. pulse duration and intensity, a deep insight into the ionisation and fragmentation processes can be obtained. The derived satu-

ration intensities for C_{60}^+ , C_{60}^{2+} and C_{60}^{3+} will be discussed in the light of different theoretical models.

MO 31.3 Mo 11:00 HU 2091

Excited-State Decay of Ethyl and Propargyl Radical, investigated by Femtosecond Time-Resolved Photoionization — ●MATTHIAS ZIERHUT¹, BASTIAN NOLLER¹, INGO FISCHER¹, and THOMAS SCHULTZ² — ¹Institute of Physical Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg — ²Max-Born-Institute, Max-Born-Straße 2a, D-10247 Berlin

The excited state decay of the hydrocarbon radicals ethyl, C_2H_5 , and propargyl, C_3H_3 , was investigated by femtosecond time-resolved photoionisation. Radicals were generated by flash pyrolysis of n-propyl nitrite and propargyl bromide, respectively. It is shown that the $2^2A'$ ($3s$) Rydberg state of ethyl around 250 nm decays with a time constant of 20 fs. No residual signal was observed at longer delay times. For the 3^2B_1 state of propargyl a somewhat slower decay with a time constant between 40 and 60 fs was determined.

MO 31.4 Mo 11:15 HU 2091

Analyse von Wellenpaketsbewegungen in Oxazin 1 im Frequenz- und Zeitraum — ●MARKUS BRAUN, REGINA DÜRR, CONSTANCE SOBOTTA, STEPHAN MALKMUS, HORST PULVERMACHER und WOLFGANG ZINTH — Ludwig-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstr. 67, 80538 München

Der Laserfarbstoff Oxazin 1 zeigt ausgeprägte Schwingungs-Wellenpakete nach optischer Anregung mit ultrakurzen Lichtimpulsen (15 fs). Diese Wellenpakete lassen sich über Pump-Probe Spektroskopie als oszillatorische Komponente auf dem transienten Absorptionssignal nachweisen. Um die Beeinflussung benachbarter Moden bei der Auswertung der Fourier-transformierten Spektren zu berücksichtigen, wird ein entsprechender Auswert-Algorithmus vorgestellt, der die Phase und Interferenz benachbarter Moden beachtet.

Über Experimente mit gechirpten Anregungsimpulsen wird eine Zuordnung der Wellenpakete zu Grundzustand und angeregtem Zustand vorgenommen.

MO 31.5 Mo 11:30 HU 2091

Solvent Dependent Photoacidity State of Pyranine as Monitored with Transient Mid-Infrared Spectroscopy — ●OMAR F. MOHAMMED¹, JENS DREYER¹, BEN-ZION MAGNES², EHUD PINES², and ERIK T. J. NIBBERING¹ — ¹Max Born Institut, Max Born Strasse 2A, D-12489 Berlin, Germany — ²Ben Gurion Univeristy of the Negev, Beer-Sheva 84125, Israel

Photoacids are well known molecular systems used to optically trigger proton transfer reaction dynamics. Understanding the nature of photoacidity, i.e. the property of enhanced acidity in electronic excited states, is thus of fundamental importance. We investigate with femtosecond mid-infrared spectroscopy the vibrational mode characteristics of the electronic states involved in pyranine (HPTS), and its methoxy derivative (MPTS). We compare the observed vibrational band patterns of MPTS and of HPTS after electronic excitation in the solvents deuterated dimethylsulfoxide and H₂O/D₂O, from which we conclude that for MPTS and HPTS photoacid the first excited singlet state reached within our time resolution (150 fs) appears to have charge transfer (CT) properties in water. In contrast, in aprotic dimethylsulfoxide the photoacid appears to be in a less-polar electronic excited state. We compare our results with existing models for photoacidity. For the fingerprint vibrations we do not observe dynamics on a time scale of a few picoseconds, and with our results obtained on the O-H stretching vibration we argue that the dynamical behaviour observed in previous UV/vis pump-probe studies is likely to be related to solvation dynamics.

MO 31.6 Mo 11:45 HU 2091

Femtosecond dynamics of an aqueous fluoride CTTS system — ●HRISTO IGLEV and ALFRED LAUBEREAU — Physik-Department E11, Technische Universität München, James-Frank-Straße, 85748 Garching

We report on the ultrafast electron photodetachment of concentrated aqueous electrolyte solutions at room temperature. The relaxation dynamics after two-photon excitation at 310 nm of the fluoride anion is studied by polarization-resolved pump-probe absorption spectroscopy in

the VIS and NIR with 100 fs temporal resolution. Evidence is found for internal conversion within the CTTS manifold on a time scale of 380 fs preceding to an intermediate level assigned to the lowest charge transfer state in a non-equilibrated solvation layer. The subsequent rearrangement of the water molecules around the new charge distribution accompanies the separation of the excess electron from the parent atom. Different to previous studies on other halides, an evidence is obtained that the quantum yield of the process is reduced by several ten percent by internal conversion to the fluoride ground level. Our results are consistent with the physical picture that a solvated electron:halogen atom pair is formed. The electron detachment to the final solvated electron competes with direct geminate recombination, so that approximately 23

MO 31.7 Mo 12:00 HU 2091

Photon-echo and transient grating measurements with tunable 8 fs pulses from a NOPA — ●PETER BAUM¹, JAROSLAW SPERLING², FRANZ MILOTA², HARALD F. KAUFFMANN², and EBERHARD RIEDLE¹ — ¹LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München — ²Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien

The dynamics of solvation crucially determines many chemical and physical processes in the condensed phase. Time-resolved photon-echo and transient grating experiments on molecular solutes provide concise information about the electronic phase decay and the spreading of population gratings due to solute-solvent interactions. Such third-order nonlinear time domain probes of solvation yield access to the frequency fluctuation correlation function and thus allow to extract static and dynamics components from linear absorption spectra.

To match the pulse spectrum to the sample absorption and to resolve the fastest time scales, extremely short and widely tunable visible pulses are needed. We present successful photon echo and transient grating experiments with 8 to 20 fs pulses from a 1 kHz NOPA. A crucial point in photon-echo experiments is the elimination of satellite pulses. We use ZAP-SPIDER [1] to fully characterize and optimize the pulse shape and obtain Fourier-limited pulses.

Results on several spectrally and chemically distinct two-level model dyes are discussed. The dynamics in polar solvents reflect the rigidity and the degree of conformational freedom. Larger molecules seem to become more independent of the bath, in particular if the solvent is less polar. The data is further compared to that obtained from a soluble conjugated polymer, where the nonlinear response reflects a distribution of conformational subunits.

[1] P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Lett.* 29, 210 (2004)

MO 31.8 Mo 12:15 HU 2091

Attosecond quantum dynamics of bond breaking studied by neutron-proton scattering — ●C. ARIS C.-DREISMANN¹ and TYNÖ ABDUL-REDAH² — ¹Inst. f. Chemie, Stranski Lab., TU Berlin, D-10623 Berlin — ²ISIS Facility, R.A.L., Oxfordshire, OX11 0QX, U.K.

Compton scattering of neutrons from protons takes place in the attosecond time range. Due to the large energy and momentum transfers applied in these experiments, the chemical H-X bonds (X: O, C, N, etc.) are broken. Several experiments on liquid and solid samples containing protons show a striking shortfall in the intensity of epithermal neutrons scattered by the protons [1,2]. E.g., neutrons colliding with water for just attoseconds will see a ratio of H to O of roughly 1.5 to 1, instead of 2 to 1 [1,2]; accordingly, the measured ratio of H to C in benzene is roughly 4 to 6, instead of 6 to 6. Recently this effect has been confirmed using electron-proton Compton scattering (ECS) from a solid polymer [1b,2]. Recall that electrons and neutrons interact with protons via fundamentally different forces – electromagnetic and strong. Theoretical considerations support the presence of attosecond quantum entanglement in the dynamics of the protons and the surrounding electrons. Current NCS experiments on liquid hydrogen (H₂, D₂, and HD; T = 20 K) demonstrate that spin-entanglement between two protons play no role in this effect. Our results indicate hitherto unknown features of sub-femtosecond dynamics of chemical bonds.

[1] (a) C. A. Chatzidimitriou-Dreismann et al., *Phys. Rev. Lett.* 79, 2839 (1997); and (b) *Phys. Rev. Lett.* 91, 057403 (2003). [2] Cf.: *Physics Today*, p. 9, Sept. 2003; *Physik in unserer Zeit* 35(4), 174 (2004).

MO 32 Scattering and Energy Transfer

Zeit: Montag 10:45–12:30

Raum: HU 2097

MO 32.1 Mo 10:45 HU 2097

Intermolekularer Energietransfer von der OH-Biegeschwingung monomerer Wassermoleküle auf das Lösungsmittel —

•GERHARD SEIFERT, KATARZYNA PARADOWSKA-MOSZKOWSKA, TORALF PATZLAFF und HEINRICH GRAENER — Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle(Saale)

Die OH-Biegeschwingung von in organischen Flüssigkeiten verdünnten, monomeren Wassermolekülen stellt eine ausgezeichnete Sonde für intermolekularen Transfer von Schwingungsenergiequanten dar. Sie liegt mit einer Frequenz von ca. 1600cm^{-1} (für H_2O) auch bei Raumtemperatur so weit oberhalb der mittleren thermischen Energie, dass eine Dissipation der Biegeschwingungsquanten direkt ins thermische Bad äußerst unwahrscheinlich wird, also im Normalfall ein intermolekularer Prozess mit Anregung mindestens einer Schwingungsmode eines Lösungsmittelmoleküls stattfindet. In diesem Beitrag wird eine Serie von Untersuchungen mit Hilfe einer Infrarot Pump-Probe Technik mit ca. 2 ps Zeitauflösung an H_2O in verschiedenen inerten organischen Lösungsmitteln vorgestellt, aus denen eine starke Abhängigkeit des intermolekularen Energietransfers vom Lösungsmittel hervorgeht, die jedoch nicht in einfacher Weise durch die zur Verfügung stehenden Akzeptormoden erklärt werden kann. Zusätzlich liefert die Beobachtung der OH-Biege-Besetzung im OH-Streckschwingungsbereich (2D-IR-Spektroskopie) die molekularen Anharmonizitäten, die für eine detaillierte Zuordnung der Schwingungsrelaxation monomerer Wassermoleküle unabdingbar sind.

MO 32.2 Mo 11:00 HU 2097

Reactive scattering of Li from HF and $(\text{HF})_2$ — •ROLF BOBBENKAMP and HANSJÜRGEN LOESCH — Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

In a crossed molecular beam study we have measured angular distributions (ADs) and time-of-flight (TOF) distributions of products formed in the collision $\text{Li}+(\text{HF})_2$. The surface ionization detector used to measure the product flux is not specific with respect to Li atoms or Li compounds. However, shape and position of both the ADs and the TOF distributions suggest that the observed particle flux is due to the reaction product LiFHF . Other products such as deeply inelastic scattered Li atoms or products from higher oligomers are possible but very unlikely. A preliminary analysis of the data shows that the products are strongly backward scattered in the centre-of-mass frame with nearly maximal energy release into the translational degree of freedom.

By reducing the intersection angle between the reagent beams we have lowered the collision energy of the process $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$ to the unprecedented value of 42 meV [1]. We observe still significant product flux and thus found no indication yet for the existence of a reaction threshold. We will report also the results obtained at 30 meV and the differential reaction cross sections deduced from the ADs and TOF distributions of LiF .

[1] O. Höbel, M. Menéndez and H.J. Loesch, Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 3633-3637 (2001)

MO 32.3 Mo 11:15 HU 2097

Low-energy electron collisions with He_2^+ — •HENRIK PEDERSEN¹, HENRIK BUHR¹, SIMON ALTEVOGT¹, VOLA ANDRIANARIJAONA¹, HOLGER KRECKEL¹, LUTZ LAMMICH¹, DIRK SCHWALM¹, DANIEL STRASSER², DANIEL ZAJFMAN^{1,2}, and ANDREAS WOLF¹ — ¹Max-Planck-Institut für Kernphysik, D-69117 Heidelberg, Germany — ²Department of Particle Physics, Weizmann Institute of Science, Rehovot, 76100, Israel

Low energy collisions between free electrons and helium dimer ions (He_2^+) are of importance in a variety of physical environments ranging from models of the early universe to laboratory plasmas. Especially, the role of dissociative recombination (DR) in the fundamental helium plasma and afterglow has been under debate for decades. The DR of He_2^+ is also of fundamental interest since non-adiabatic couplings or other perturbative interactions are expected to dominate at low energies [1]. A series of merged beams experiments at the TSR heavy-ion storage ring has been performed both for $^3\text{He}^4\text{He}^+$ (infrared active) [2] and $^4\text{He}_2^+$ (infrared inactive). We report experimental cross section for DR and dissociative excitation (DE) for these molecular ions up to 40 eV together with experiments elucidating the population of ro-vibrational levels during the

measurements.

[1] L. Carata *et al.*, Phys. Rev. A 59 2804 (1999)[2] H. B. Pedersen *et al.*, submitted for publication

MO 32.4 Mo 11:30 HU 2097

Hochauflösende Messungen der Energieabhängigkeit der Dissoziativen Rekombination von HD^+ — •H. BUHR¹, S. ALTEVOGT¹, V. ANDRIANARIJAONA¹, L. LAMMICH¹, M. LESTINSKY¹, M. MOTSCH¹, Y. NEVO², D. A. ORLOV¹, H. B. PEDERSEN¹, D. SCHWALM¹, F. SPRENGER¹, U. WAIGEL¹, D. ZAJFMAN^{1,2} und A. WOLF¹ — ¹MPI für Kernphysik, Heidelberg — ²Weizmann Institute of Science, Rehovot

Dissoziative Rekombination (DR), der Einfang eines Elektrons durch ein Molekülion mit folgender Dissoziation des Moleküls, kann besonders gut an Speicherringen wie dem TSR am MPI für Kernphysik in Heidelberg untersucht werden. Dort können MeV-Molekülionenstrahlen mit einem Elektronenstrahl von sehr genau definierbarer Relativenergie überlagert werden. Die entstehenden neutralen Fragmente werden mit einem Halbleiterschaltzähler detektiert und so ein Spektrum der Raten über die Energie gemessen. Dank einer flüssigstickstoffgekühlten Photokathode [1] liegt die Temperatur des Elektronenstrahls und damit die Auflösung des Spektrums bei ca. 0.5 meV.

Das infrarotaktive HD^+ kühlt innerhalb weniger 100 ms auf den Vibrationsgrundzustand, was Vergleiche mit der Theorie vereinfacht, da so nur Rotationsanregungen berücksichtigt werden müssen. Es weist in dem nun zugänglichen Bereich des Spektrums interessante Strukturen auf und ist als einfachstes Molekül Gegenstand besonderer theoretischer Bemühungen. Ziel ist es, durch Vergleich mit Rechnungen gemessene Strukturen bestimmten Rotationszuständen oder Rydbergzuständen des Moleküls zuzuordnen, um so mehr über den DR-Prozess zu lernen.

[1] D. A. Orlov *et al.*, NIM A 532 (2004) 418

MO 32.5 Mo 11:45 HU 2097

Dissoziative Rekombination von kaltem H_3^+ — •H. KRECKEL¹, H. BUHR¹, M. MOTSCH¹, S. ALTEVOGT¹, V. ANDRIANARIJAONA¹, D. GERLICH², L. LAMMICH¹, M. LESTINSKY¹, J. MIKOSCH³, Y. NEVO⁴, S. NOVOTNY¹, D. ORLOV¹, H. B. PEDERSEN¹, D. SCHWALM¹, F. SPRENGER¹, J. TOKER⁴, A. WOLF¹ und D. ZAJFMAN¹ — ¹Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg — ²Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, 09107 Chemnitz — ³Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3, 79104 Freiburg — ⁴Department of Particle Physics, Weizmann Institute of Science, Rehovot, 76100, Israel

Die Dissoziative Rekombination (DR) von H_3^+ mit niederenergetischen Elektronen ist einer der Schlüsselprozesse in interstellaren Wolken. Seit vielen Jahren versuchen Experimentalphysiker den Ratenkoeffizienten im relevanten Temperaturbereich (10-100 K) zu messen. Da bei der Erzeugung von H_3^+ 1.7eV ($\sim 20000\text{K}$) frei werden und H_3^+ kein Dipolmoment besitzt und daher vor allem Rotationsanregungen nur sehr ineffektiv durch spontane Strahlungsemission zerfallen, müssen die Ionen durch Stöße mit einem kalten Puffergas gekühlt werden. Am TSR Speicherring des MPI für Kernphysik wurde ein DR Experiment durchgeführt bei dem die H_3^+ Moleküle vor der Injektion in den Speicherung in einer 22-Pol Ionenfalle bei einer nominellen Temperatur von 12 K in Helium Puffergas gespeichert wurden. Durch Nutzung eines Elektronenstrahls aus einer kryogenen Photokathode konnten die Strukturen im DR-Wirkungsquerschnitt mit einer Energieauflösung $< 1\text{meV}$ ($< 10\text{K}$) abgetastet werden.

MO 32.6 Mo 12:00 HU 2097

Rotationskalte Molekülionen aus einer kryogenen 22-Pol Ionenfalle im TSR Speicherring — •MICHAEL MOTSCH¹, HOLGER KRECKEL¹, DIRK SCHWALM¹, DIETER GERLICH² und ANDREAS WOLF¹ — ¹Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg — ²Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, 09107 Chemnitz, Germany

Hochauflösende Elektronenstoß-Experimente mit kleinen Molekülionen am TSR-Speicherring bei Energien im milli-eV-Bereich sind empfindlich auf die interne Anregung der Moleküle bis hinunter zu den tiefsten Rotations- und Vibrationsniveaus. Während der langen Speicherzeiten im TSR (typisch 1..100s) erreichen die meisten infrarotaktiven Ionen durch spontane Strahlungsemission die Temperatur der 300 K Umge-

bungsstrahlung. Für homoatomare Molekülionen wie H_2^+ , D_2^+ , H_3^+ hingegen, die kein Dipolmoment besitzen, ist spontane Relaxation viele Größenordnungen langsamer und daher im Speichern nicht beobachtbar. Um dennoch wohldefinierte Stossexperimente im TSR durchführen zu können, bedarf es eines aktiven Kühlungsmechanismus. Es ergibt sich durch die fehlende Strahlungskopplung sogar die Möglichkeit subthermale Ensembles mit Temperaturen weit unterhalb von 300 K zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine kryogene 22-Pol-Falle entwickelt, die seit kurzem als Ionenquelle am TSR eingesetzt wird. Die gesamte Falle ist auf einem 10 K-Kaltkopf montiert. In der Apparatur werden Ionen durch Radiofrequenzfelder gefangen (ähnlich einer Paul-Falle) und durch Stöße mit einem kalten Puffergas abgekühlt, bevor sie beschleunigt und in den TSR eingeschossen werden.

MO 32.7 Mo 12:15 HU 2097

Ein neues Spektrometer zur winkelaufgelösten Abbildung von Anionen-Molekül Reaktionen — •U. FRÜHLING¹, J. MIKOSCH^{2,1}, M. WEIDEMÜLLER¹, D. SCHWALM² und R. WESTER¹

— ¹Physikalisches Institut, Universität Freiburg, 79104 Freiburg — ²Max-Planck-Institut für Kernphysik, 69117 Heidelberg

Ziel unseres Experiments ist das Verständnis und die Manipulation der Reaktionsdynamik von Anion-Molekül Reaktionen. Dazu haben wir ein neues Spektrometer mit einem MCP und Phosphorschirm der von einer CCD Kamera ausgelesen wird aufgebaut. Im Wechselwirkungspunkt des Spektrometers wird ein kalter Überschall-Molekülstrahl unter 30 Grad mit einem Ionenstrahl gekreuzt. Die Ionen werden vorher in einer Multipol-RF-Falle gefangen und mit Puffergas gekühlt. Nach der Reaktion werden die Ionen mit einer elektrostatischen Linse auf das MCP abgebildet[1], wobei der Aufbau eine vollständig winkel- und energieaufgelöste Abbildung der Reaktionen erlaubt. Als erste Reaktion wird die Nucleophile Substitution $Cl^- + CH_3I \rightarrow I^- + CH_3Cl$ untersucht. In diesem Vortrag werden der Aufbau und die Optimierung des Spektrometers sowie erste Messungen vorgestellt. [1] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997)

MO 33 Quantum Control I

Zeit: Montag 14:00–16:00

Raum: HU 2091

Hauptvortrag

MO 33.1 Mo 14:00 HU 2091

Zweidimensionale Spektroskopie elektronischer Kopplungen — •TOBIAS BRIXNER^{1,2}, JENS STENGER², MINHAENG CHO³, HARSHA VASWANI², ROBERT E. BLANKENSHIP⁴ und GRAHAM R. FLEMING² — ¹Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg — ²Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720, USA — ³Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea — ⁴Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University, Tempe, AZ 85287, USA

Mit zeitaufgelösten Spektroskopiemethoden detektiert man in der Regel transiente Populationen in quantenmechanischen Systemen. Allerdings können so die Kopplungen zwischen verschiedenen Zuständen, welche ganz allgemein für die beobachteten Zeitentwicklungen verantwortlich sind, nur indirekt erschlossen werden. Mit Hilfe der zweidimensionalen Spektroskopie [1] überwinden wir diese Beschränkung und bestimmen erstmals direkt elektronische Kopplungen in Molekülen, hier speziell in einem natürlich vorkommenden photosynthetischen Lichtsammelkomplex. Die entstehenden frequenz- und zeitabhängigen Energietransportwege nach der Photoanregung werden ebenfalls ermittelt. So erhalten wir ein einfaches Bild davon, wie sich die elektronische Anregung im Protein-Pigment-Komplex räumlich und zeitlich ausbreitet. Mit dieser Methode kann die raum-zeitliche Dynamik in einer Vielzahl von photoaktiven Systemen, Makromolekülen oder Nanostrukturen untersucht werden.

[1] T. Brixner et al., J. Chem. Phys. **121**, 4221 (2004).

MO 33.2 Mo 14:30 HU 2091

Selektive Anregung von einzelnen Vibrationszuständen mittels geformten ultrakurzen Impulsen in Vierwellenmischprozessen — •HRVOJE SKENDEROVIĆ^{1,2}, JÜRGEN HAUER^{1,3}, KARL-LUDWIG KOMPA¹ und MARCUS MOTZKUS^{1,3} — ¹Max-Planck-Institut für Quantenoptik, D-85748 Garching — ²Instut za fiziku, HR 10000 Zagreb, Kroatien — ³Philipps-Universität, D-35032 Marburg

Wir verwenden zeitaufgelöstes Vierwellenmischen (Degenerate Four Wave Mixing und Coherent anti-Stokes Raman Scattering) mit einer Auflösung von unter 20 fs, um die energetisch hohen Vibrationsmoden des Grundzustandes von Molekülen in Lösung selektiv anzuregen und zu detektieren. Zwei der Impulse werden mit einer Flüssigkristallmaske (640 Pixel) in einem 4f-Aufbau durch eine Sinusfunktion phasengeformt und in einer BOXCars-Anordnung zeitgleich überlagert. Der dritte Impuls fragt die induzierte Dynamik zeitverzögert ab und das resultierende Signal wird spektralaufgelöst detektiert.

Dieses Schema wurde von uns zunächst an β -Carotin erfolgreich demonstriert und anschließend systematisch auf unterschiedliche Systeme erweitert. Im β -Carotin konnte z.B. bei resonanter (490-507 nm) wie bei nicht resonanter (560 nm) Anregung durch entsprechende Phasenformung jeweils eine der drei hochfrequenten Schwingungsmoden 1000, 1200 und 1500 cm^{-1} (im angeregten Zustand auch 1800 cm^{-1}) exklusiv gegenüber den anderen angesprochen werden.

MO 33.3 Mo 14:45 HU 2091

Optimal Control of Fragmentation in Fullerenes and Model Dipeptides: Selective Mode Excitation Using Temporally Shaped Pulses? — •T. LAARMANN, I. SHCHATSININ, M. BOYLE, C.-P. SCHULZ, A. STALMASHONAK, N. ZHAVORONKOV, and I.-V. HERTEL — Max-Born Institut, Max-Born-Str. 2a, D-12489 Berlin, Germany

Optimal control of molecular processes using intense femtosecond lasers is one of the hot topics in modern laser science [1]. The goal is to manipulate molecular potential energy surfaces by the strong laser field, which forces a molecular system into a specific relaxation pathway. Temporally shaped laser pulses have become a much appraised technique for controlling and possibly analysing reaction pathways in complex systems. Closed feedback loop optimisation allows one to find optimal excitation schemes on potential energy surfaces without prior knowledge of their structure. We have applied this technique to obtain systematic control on fragmentation processes in C60 and in protected amino acids (Ac-Phe-NHMe), which can be regarded as "model dipeptides".

[1] A. D. Bandrauk, R. J. Gordon, and Y. Fujimura, Laser Control and Manipulation of Molecules (ACS Symposium Series Vol. 821, Oxford University Press, Oxford, 2002)

MO 33.4 Mo 15:00 HU 2091

MnBr(CO)₅ a candidate for a molecular qubit system — •BRIGITTE KORFF¹, ULRIKE TROPFMANN², KARL KOMPA¹, and REGINA DE VIVIE-RIEDLE² — ¹MPI für Quantenoptik, Hans-Kopfermann-Str. 1, 85748 Garching — ²LMU München, Department Chemie, Butenandtstr. 11, 81377 München

An increasing number of ideas for realizations of quantum computing have been discussed accompanied by experimental efforts. In our proposal we suggested to use the vibrational normal modes of polyatomic molecules as qubit systems and shaped femtosecond laser pulses as quantum gates [1,2]. When IR active modes are selected to encode the qubit system strong IR absorption bands are needed. Manganese-pentacarbonyl-bromide [MnBr(CO)₅] is found to be a good candidate. It is still of calculable size and fulfils the requirements for experimental realization. The two normal modes with the strongest absorption bands, which are of A₁ and E symmetry, were selected as qubits. The corresponding potential energy surface and dipole moments were calculated with DFT. Subsequently the vibrational eigenfunctions were evaluated. Elementary one and two qubit quantum gates were calculated using the multi target OCT variant [2]. Intensity and shape of the optimized laser fields are compared to experimental limits achieved in similar IR shaping setups.

[1] C.M. Tesch, L. Kurtz, R. de Vivie-Riedle, Chem. Phys. Lett. **343** (2001) 633-641.

[2] C.M. Tesch, R. de Vivie-Riedle, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 157901.

MO 33.5 Mo 15:15 HU 2091

Mechanismen der Quantenkontrolle mit komplex geformten femtosekunden Laserpulsen jenseits der Störungsrechnung — ●MATTHIAS WOLLENHAUPT, ANDREAS PRÄKELT, CRISTIAN SARPE-TUDORAN, DIRK LIESE und THOMAS BAUMERT — Universität Kassel, Institut für Physik und

Adaptiv geformte femtosekunden Laserpulse werden mit grossem Erfolg zur Kontrolle atomarer und molekularer Prozesse eingesetzt.

Im schwachen Laserfeld sind die grundlegenden physikalischen Mechanismen der Kontrolle theoretisch und experimentell untersucht.

Die Mechanismen in intensiven komplex geformten Laserpulsen jenseits der Störungsrechnung sind jedoch weitgehend 'terra incognita' aufgrund der kohärente Kopplung elektronischer Zustände.

In diesem Beitrag stellen wir Experimente zur Multiphotonenionisation mit intensiven phasenmodulierten femtosekunden Laserpulsen an einfachen Modellsystemen vor. Mit Hilfe der simultanen Anregungs- und Ionisationsphotoelektronenspektroskopie erhalten wir Information über die transiente Populationsdynamik und die quantenmechanische Phase der beteiligten Zwischenzustände.

Insbesondere gelingt es, die Anregungsdynamik auf einzelne elementare Anregungsschritte zurückzuführen, wobei die selektive Bevölkung 'beleideter' Zustände ein wesentlicher Mechanismus der Starkfeldkontrolle sind.

Einblicke in die Topologie dieses hochdimensionalen Kontrollproblems erlangen wir durch Experimente mit parametrisiert geformten Laserpulsen.

MO 33.6 Mo 15:30 HU 2091

Instantaneous dynamics and quantum control fields — ●VOLKER ENGEL¹, STEFANIE GRÄFE¹, and CHRISTOPH MEIER² — ¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg — ²Laboratoire de Collisions, Agrégats et Réactivité, IR-SAMC, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France

The relation between laser pulses serving the purpose of controlling

elementary molecular processes and the instantaneous dynamics of the perturbed system is investigated. The application of the conditions assuring a controlled change of the expectation value of an observable directly links the system motion to the external perturbation. Several numerical applications document that the derived control fields are efficient and can be interpreted clearly on physical grounds.

MO 33.7 Mo 15:45 HU 2091

Photodissociation studies of state-selected molecular ions by velocity map ion imaging — ●N. HENDRIK NAHLER, OLIVIER P.J. VIEUXMAIRE, ALEXANDER WEBB, and MICHAEL N.R. ASHFOLD — University of Bristol, School of Chemistry, Bristol BS8 1TS, UK

High resolution ion imaging methods have been used to study the photodissociation of ground state Br_2^+ ($^2\Pi_g$) and BrCl^+ ($^2\Pi$) cations, with spin-orbit state specificity, monitoring $^{79}\text{Br}^+$ and $^{35}\text{Cl}^+$ fragments as appropriate. Further studies are carried out on small polyatomic molecular ions, e.g. NH_3^+ and OCS^+ . The state-selected molecular ions are prepared by a 2+1 REMPI scheme and then dissociated by absorption of a single photon from a second tunable dye laser. Image analysis allows precise determination of the dissociation energies of ground state ions and values for the respective spin-orbit splitting constants. These experiments also provide information on the angular anisotropy of the product channels and their branching ratios.

The dissociation channels from BrCl^+ show predominantly parallel character. Branching ratios into the various Br^+ (3P_J) and Cl^+ (2P_J) channels will be presented and discussed in the context of the various participating excited state potentials. Three photon excitation of BrCl resonance enhanced at the two photon energy by $(^2\Pi_{1/2})_5\sigma$, $v \geq 0$ levels also generates superexcited BrCl molecules which dissociate to form $\text{Br}^{(*)} + \text{Cl}^{**}$ products. The Cl^{**} atoms are ionized by further photon absorption. The $\text{Br} + \text{Cl}^{**}$ products show angular distributions characterized by P_2 , P_4 , and P_6 terms; this we attribute to a $\Sigma \rightarrow \rightarrow \Pi \rightarrow \Pi$ transition in BrCl .

MO 34 Theory II

Zeit: Montag 14:30–16:00

Raum: HU 2097

MO 34.1 Mo 14:30 HU 2097

Zwei Spinor Relativistik für schwere zweiatomige Moleküle — ●OSSAMA KULLIE und DIETMAR KOLB — FB18, Uni Kassel

2-Spinor voll relativistische Berechnungen für H_2^+ und Th_2^{179+} führten zu hochgenauen Ergebnissen ohne die von traditionellen relativistischen Berechnungen her bekannten Artefakte wie spuriöse, sehr ungenaue oder erheblich zu schlecht konvergierende Lösungen [1]. Nach Erweiterung auf Mehrelektronensysteme mittels des Dirac-Fock-Slater Dichtefunktional wurde dies zunächst an leichteren Systemen wie CO und N_2 getestet [2] und inzwischen auf schwere zweiatomige Moleküle erweitert. Es werden Finite Elemente (FEM) und LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Ergebnisse bis hin zu superschweren Systemen vorgestellt und die Limitierungen der LCAO Methode untersucht.

[1] O. Kullie and D. Kolb, A. Rutkowski, Chem. Phys. Lett. 383, 215 (2004)

[2] O. Kullie, Dissertationsschrift FB Naturwissenschaften, Univ. Kassel, 2004.

MO 34.2 Mo 14:45 HU 2097

Orbitaldichtefunktionale und der elektrische response molekularer Ketten — ●MICHAEL MUNDT und STEPHAN KÜMMEL — Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187 Dresden, Germany

Zur Berechnung statischer und dynamischer Grössen von Vielteilchensystemen eignet sich die Dichtefunktionaltheorie sehr gut. Entscheidend für die Qualität der Ergebnisse jedoch ist die Kenntnis einer guten Näherung für das entsprechende Dichtefunktional. Weit verbreitete lokale und semi-lokale Näherungen, wie z.B. die LDA (local density approximation) oder GGAs (generalized gradient approximation), geben im Allgemeinen sehr gute Ergebnisse für die Grundzustandsenergien, führen u.a. aber oft zu falschen Ionisationspotentialen und response-Eigenschaften. Deutlich bessere Ergebnisse können mit Orbitalfunktionalen erzielt werden. Hierfür ist es notwendig, die Optimized-Effective-Potential (OEP) Gleichung zu lösen. Für zeitabhängige Probleme muss die time-dependent OEP-Gleichung gelöst werden. Ein effektives Verfah-

ren zur exakten Lösung dieser Gleichung wird vorgestellt und diskutiert.

MO 34.3 Mo 15:00 HU 2097

Bonds in Motion: The Time-Dependent Electron Localisation Function — ●E. K. U. GROSS, T. BURNUS, and M. A. L. MARQUES — Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany

The so-called electron localization function (ELF) provides a useful way to visualize the degree of localization of the electron distribution. It thereby allows for a topological classification of the different types of chemical bonds. The ELF is derived from the conditional probability of finding an electron in the vicinity of a point r if one knows with certainty that there is a reference electron with the same spin at r . In this work, the concept of the ELF will be generalized to the time-dependent domain. Compared with the static version, the time-dependent ELF contains an additional current-dependent term which arises from the phases of the time-dependent Kohn-Sham orbitals. Movies of the time-dependent ELF allow the *time-resolved* observation of the formation, the modulation, and the breaking of chemical bonds, and can thus provide a visual understanding of complex reactions involving the dynamics of excited electrons. We illustrate the usefulness of the time-dependent ELF by two examples: A $\pi - \pi^*$ transition in acetylene induced by a laser field, and the destruction of bonds and the formation of lone-pairs in scattering a high-energy proton from ethylene.

MO 34.4 Mo 15:15 HU 2097

Femtosecond pulse induced predissociation dynamics in static electric fields — ●PHILIPP MARQUETAND and VOLKER ENGEL — Institut für Physikalische Chemie, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

The quantum dynamics of NaI molecules in static electric fields is investigated. Upon femtosecond excitation, a wave packet is prepared which performs a quasi-bound motion in a coupled system of two electronic states. A detailed study of the influence of the external field on the molecular orientation on one hand, and the interplay between the rotational,

vibrational and predissociation dynamics on the other, is presented. It is documented that polarization dependent pump-probe experiments are a powerful tool to follow the orientational dynamics in real time.

MO 34.5 Mo 15:30 HU 2097

Untersuchungen von Korrelationseffekten in der Ionisationsdynamik von F_2 in intensiven Laserfeldern — ●ARVID REQUATE — Universität Bielefeld, Fakultät für Physik, Postfach 100131, 33501 Bielefeld, Deutschland

Bei Molekülen bestimmt zusätzlich zu dem Ionisationspotential die Symmetrie der Elektronenwellenfunktion das Ionisationsverhalten durch Multiphotonenprozesse in starken Laserfeldern [1]. Im Rahmen eines S-Matrix Formalismus erster Ordnung (KFR-Theorie) lässt sich der Einfluss der Symmetrie der Wellenfunktion elegant beschreiben und die experimentell nachgewiesene Unterdrückung des Ionisationssignals von O_2 aufgrund der antibindenden Symmetrie des HOMOs gegenüber den ähnlich stark gebundenen Elektronen in Argon-Atomen theoretisch erklären [1]. Für das F_2 -Molekül, dessen HOMO die gleiche Symmetrie wie das O_2 -Molekül hat, wurde daher ebenfalls eine Unterdrückung des Signals innerhalb dieses Modells vorhergesagt. Im Experiment ist eine solche Unterdrückung aber nicht beobachtet [2]. Wir haben daher Terme der nächsten Ordnung der S-Matrix-Reihe analysiert, in denen Korrelationseffekte zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Anhand der

Ergebnisse unserer numerischen Rechnungen werden wir diskutieren, ob sich die experimentellen Daten für F_2 so erklären lassen.

[1] J. Muth-Böhm, A. Becker, F.H.M. Faisal, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 2280

[2] M.J. DeWitt, E. Wells, R.R. Jones, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 153001

MO 34.6 Mo 15:45 HU 2097

Clusters and molecules in intense laser pulses: A computational approach based on time-dependent density functional theory. — ●ALBERTO CASTRO¹, MIGUEL A. L. MARQUES², ANGEL RUBIO², and EBERHARD K. U. GROSS¹ — ¹Fachbereich Physik, Institut für Theoretische Physik, Arnimallee 14, Berlin 14195 (Deutschland) — ²Donostia International Physics Center, San Sebastian 20019 (Spain)

We present some of our most recent applications of a computational scheme based on time-dependent density functional theory (TDDFT) and a real-space, real time, numerical framework, for the simulation of processes involving high-intensity optical and UV laser irradiation of molecules and clusters. We address the question which exchange and correlation functional performs best in this situation. We will discuss the possibilities and prospects on how to calculate high-harmonic generation, photoionization as well as processes involving the electron-ion dynamics, such as photodissociation and photoisomerization.

MO 35 Quantum Control II

Zeit: Montag 16:30–18:00

MO 35.1 Mo 16:30 HU 2091

Controlling vibrational wave packets in condensed phase: Dispersion and coherence for Br_2 in solid Ar — ●MARKUS GÜHR, HEIDE IBRAHIM, and NIKOLAUS SCHWENTNER — Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany

Interferences in vibrational wave packets of Br_2 molecules are controlled in presence of a solid Ar environment that provides decoherence. By applying a negatively or positively chirped excitation pulse, one can set the clock backward respectively forward in the wave packet propagation with respect to dispersion. Based on this mechanism, we present a general scheme to record vibrational decoherence. Wave packets are spatially focused at a time T_{opt} by applying negatively chirped pulses. From the focussing contrast, we determine a vibrational dephasing time on the electronic B state of $T_{deph}^{vib} = 3$ ps. We use positively chirped pulses to bring the formation of fractional revival structures forward in time with respect to T_{deph}^{vib} . By exciting four distinct vibrational levels with such a pulse, we observe a 1/6 revival indicating the vibrational coherence time T_{vib}^4 for these four levels. The required positive chirp prolongs the pulse duration by a factor of ten to $\Delta\tau = 300$ fs. Electronic dephasing with the time constant T_{deph}^{el} restricts the revival control fidelity to parts of the pulse with $\Delta\tau < T_{deph}^{el}$, which allows to derive $T_{deph}^{el} > 300$ fs.

[1] M. Gühr, H. Ibrahim and N. Schwenter, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) in print

MO 35.2 Mo 16:45 HU 2091

Single-beam CARS mit geformten Femtosekunden-Pulsen — ●B. VON VACANO, W. WOHLLEBEN und M. MOTZKUS — Physikalische Chemie, Philipps-Universität, 35032 Marburg

Allein durch die Veränderung der Phasenstruktur der fs-Anregungspulse erreicht Single-beam CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) ein vollständiges CARS-Schema mit einer einzigen Laserquelle [1]. Wir demonstrieren die Methode erstmals im Bereich niederfrequenter Moden von $50-400\text{cm}^{-1}$ und erproben ihre Anwendung auf Reinstoffe in flüssiger Phase sowie auf Moleküle in Lösung. Die durch die kohärente Kontrolle des CARS-Prozesses erreichte spektrale Auflösung von unter 17cm^{-1} ist um eine Größenordnung besser als die spektrale Breite der Anregungspulse von 250cm^{-1} (FWHM). Der nichtresonante Untergrund wird, bei Leistungen von $10-120\text{mW}$, durch die periodische Phasenmodulation um mehr als eine Größenordnung unterdrückt.

Die inhärente Ortsauflösung des nichtlinearen Prozesses wird auf der Mikrometerskala demonstriert. Das große Potential für die Mikroskopie mit chemischem Kontrast liegt in der einfachen Kontrastmaximierung durch selektiven Nachweis bestimmter Raman-Moden-Strukturen.

[1] N. Dudovich, D. Oron, Y. Silberberg, J. Chem. Phys. 118, 9208

(2003).

MO 35.3 Mo 17:00 HU 2091

Femtosekunden-zeitaufgelöste Dynamik von K_2 - Einfluss der Laserpolarisation — ●CHRISTIAN HORN, MATTHIAS WOLLENHAUPT, OKSANA GRAEFE, DIRK LIESE und THOMAS BAUMERT — Universität Kassel, Institut für Physik und CINSaT, Heinrich-Platt-Str. 40, D-34132 Kassel, Germany

Eine Erweiterung der Möglichkeiten für kohärente Kontrolle ergibt sich, wenn man den Polarisationszustand des Laserpulses als zusätzlichen Kontrollmechanismus verwendet. Dies wurde bereits erfolgreich in einem Experiment mit adaptiver Rückkopplung demonstriert [1]. Wir untersuchen die Multi-Photon Ionisation des K_2 Moleküls in einem Pump-Probe Experiment bei 800nm an einem Molekularstrahl mit Ionen- und Elektronennachweis. Dabei werden die Polarisationsrichtungen des Pump und des Probe Pulses parallel und senkrecht zueinander gewählt. Die Übergangsmomente $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ und $2^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma_u^+$ stehen senkrecht aufeinander, so dass unterschiedliche Polarisierungen des Probe-Pulses zu einer unterschiedlichen Dynamik führen. Ergebnisse aus Experimenten mit einer Polarisierung des Probe-Pulses parallel und senkrecht zu der des Pump-Pulses werden vorgestellt und mit durchgeführten Molekularodynamik - Simulationen verglichen.

[1] T. Brixner *et al.*, Phys. Rev. Lett. 92(20), 208301 (2004)

MO 35.4 Mo 17:15 HU 2091

Intense-field alignment of molecules confined in octahedral fields — ●TONI KILJUNEN¹, BURKHARD SCHMIDT², and NIKOLAUS SCHWENTNER¹ — ¹Institut für Experimentalphysik, FU-Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin — ²Institut für Mathematik II, FU-Berlin, Arnimallee 2-6, 14195 Berlin

We investigate the combined effect of static octahedral potential and anisotropic interaction with intense, linearly polarized laser pulses on the rotational motion of linear molecules. Time-independent computations reveal a rich pattern of avoided crossings of energy levels corresponding to pendular states with different degree of alignment along the laser field polarization. Time-dependent computations put forward a scheme to manipulate the alignment by adiabatic and non-adiabatic passages through the avoided crossing regions, thus allowing for control over direction-dependent reaction mechanisms in solids.

MO 35.5 Mo 17:30 HU 2091

Molecule-Specific Spectroscopy in Frequency and Time Domain Using Optimal Control of Femtosecond Laser Pulses — ●AJAY K. SINGH, JAKOW KONRADI, and ARNULF MATERNY — International University Bremen, School of Engineering and Science, Campus Ring 1, 28759 Bremen (e-mail: a.materny@iu-bremen.de)

For several applications, like microscopic imaging of biological samples, it is of utmost importance to filter out contributions of certain components. Different techniques are used for this purpose. Laser spectroscopy enables one to identify specific substances in a complex sample or a mixture of different chemicals. Recently, we were able to demonstrate that by controlling the phase shape ("chirp") of a femtosecond laser pulse in a nonlinear four-wave mixing process, vibrational modes of the molecules could be selectively enhanced in the spectrum. In our contribution we will present results of femtosecond CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) experiments on systems consisting of different chemical compounds. We have applied a computer-controlled pulse shaper to optimize the phase shape of one of the interacting laser pulses such that contributions of one component are selectively enhanced over the spectral lines of the rest in the CARS spectrum. The optimization process is guided by a learning evolutionary algorithm. In our presentation we will discuss possible mechanisms behind the selective filtering of molecule-specific spectral lines.

MO 35.6 Mo 17:45 HU 2091

Mikrospiegel-Modulator zur direkten Formung ultravioletter Femtosekundenimpulse — ●S. KAHRA¹, T. BUCKUP² und M. MOTZKUS² — ¹MPI für Quantenoptik, 85748 Garching — ²Physikalische Chemie, Philipps-Universität, 35032 Marburg

Zur Untersuchung und Steuerung ultraschneller physikalisch-chemischer Prozesse werden geformte fs-Laserimpulse eingesetzt. Die Mehrzahl organischer Moleküle zeigt elektronisch-resonante Absorption erst im ultravioletten (UV) Spektralbereich. Hier ist wohl bekanntes direktes Impulsformen mit Flüssigkristallmasken nicht möglich, da die verwendeten Flüssigkristalle dort stark absorbieren. Neuartige Mikrospiegel stellen dagegen eine vielversprechende Alternative für die direkte Impulsmodulation im UV dar [1].

Wir stellen systematische Untersuchungen mit einem optimierten Aufbau zur direkten Formung von UV-Impulsen vor und demonstrieren anhand von Impulskompression und dem Aufprägen zeitlicher Strukturen von fs bis zu ps Vorteile und Einschränkungen der Methodik. Zentrales Element ist dabei ein Micro Mirror Array (IPMS, Dresden), bei dem 200*240 je 40*40µm² große reflektive Elemente unabhängig voneinander um bis zu 300nm angehoben werden können. Mit der erfolgreichen Einbindung in eine evolutionäre Lernschleife wird die Tür zur Kohärenten Kontrolle im UV aufgeschlagen.

[1] Appl. Phys. B **76**, 711 (2003)

MO 36 Experimental Techniques

Zeit: Montag 16:30–18:15

Raum: HU 2097

MO 36.1 Mo 16:30 HU 2097

Hot reactive collisions as source for cold molecules — ●NING-NING LIU and HANSJÜRGEN LOESCH — Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

A prerequisite for studying molecular physics at low energies is the generation and trapping of cold molecules. We have developed a novel source that creates cold metal-halide salt molecules which are, due to the low vapor pressures and high melting temperatures of these species, not in the reach of the presently available cooling techniques. Here, the cold salt molecules MX are formed in a reactive collision process of the type $M+HX \rightarrow MX+H$ (M and X denote metal and halogen atoms). Crucial for the present purpose is the extreme mass ratio of the products because in this case momentum conservation implies that the MX molecules nearly rest in the centre-of-mass frame. Using counter-propagating reagent beams with properly adjusted speeds the laboratory velocity of the centre-of-mass is set to (nearly) zero and hence the MX molecules nearly rest in the laboratory. As the molecules can be created at the potential energy minimum of the conservative electrostatic traps continuous loading is possible and may lead to high number densities. We report first time-of-flight distributions of cold KBr beams formed in the process $K+HBr \rightarrow KBr+H$. They indicate peak velocities of <50m/s and still significant intensities below 30 m/s. In addition, the results of our experiments on guiding and trapping the salt molecules are presented.

MO 36.2 Mo 16:45 HU 2097

Eine kontinuierlich aufladbare elektrostatische Falle für polare Moleküle — ●T. JUNGLÉN, T. RIEGER, S.A. RANGWALA, P.W.H. PINKSE und G. REMPE — Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Hans-Kopfermann-Str. 1, 85748 Garching

Das Fangen und das Speichern von Molekülen sind wesentliche Voraussetzungen, um weiterführende Verfahren wie das Kühlen von molekularen Ensembles untersuchen zu können. An kalten polaren Molekülen lassen sich die Auswirkungen der anisotropen und langreichweitigen Dipol-Wechselwirkung untersuchen, und darüber hinaus eröffnen kalte Moleküle neue Perspektiven auf dem Gebiet der Präzisionsmessungen [1]. Wir stellen eine elektrostatische Falle für polare Moleküle wie z.B. Ammoniak vor, die von einem Quadrupol-Geschwindigkeitsfilter gespeist wird [2]. Das Stark Potential, welches die Moleküle in der Falle erfahren, erlaubt die Speicherung von Molekülen mit Geschwindigkeiten von weniger als 20 m/s. Im Falle von Ammoniak entspricht dies einer Temperatur von etwa 400 mK. Die Falle umschließt ein Volumen von 1 cm³ und es können Teilchenzahlen in der Größenordnung von 10⁶ Molekülen gespeichert werden.

[1] J.J. Hudson et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 023003 (2002)

[2] T. Junglén et al., Eur. Phys. J. D, DOI: 10.1140/epjd/e2004-00130-3

(2004) (in press)

MO 36.3 Mo 17:00 HU 2097

Traps for ground-state molecules — ●BRETISLAV FRIEDRICH — Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

The Earnshaw theorem precludes trapping of atoms or molecules via their high-field seeking states in static electric or magnetic fields. Since ground states of atoms and molecules are always high-field seeking, there has been a considerable effort to find ways of circumventing Earnshaw's curse, by devising traps for high-field seekers made up of time-dependent electromagnetic fields. These comprise switched static fields (ac traps) or radiative fields, both resonant (MOT's) and nonresonant (optical dipole traps).

The talk will survey the current state of the art as well as present new ideas on trapping of high-field seekers, particularly in ac traps.

MO 36.4 Mo 17:15 HU 2097

Hochauflösende Laserspektroskopie an Anthracen im kalten Molekularstrahl — ●VERA BENDKOWSKY, ELKE HEINECKE und ACHIM HESE — Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, TU Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin

Wir stellen die Ergebnisse der Untersuchung des schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von Anthracen im Argon-Düsenstrahl vor.

Anhand der rotationsaufgelöst gemessenen laserinduzierten Fluoreszenzspektren des freien Anthracen wurden der Bandenursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs und die Rotationskonstanten der beteiligten Zustände durch ein Simulationsprogramm ermittelt und mit den Ergebnissen anderer Arbeiten verglichen.

Durch Untersuchungen der Moleküle im homogenen elektrischen Feld wurde der Einfluß des Stark-Effekts auf einzelne Linien bestimmt. Aus den beobachteten Linienschiebungen lassen sich die Änderungen der Polarisierbarkeiten zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand berechnen.

MO 36.5 Mo 17:30 HU 2097

A narrow-band Titanium:Sapphire pulsed laser: application to deep-UV Cavity Ring Down Spectroscopy — ●SANDRO HANNEMANN, ERIC-JAN VAN DULJN, and WIM UBACHS — Laser Centre, VU Amsterdam, De Boelelaan 1081, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands

We present an injection seeded gain switched Titanium:Sapphire (TiSa) oscillator pumped by the second harmonic of a Q-switched Nd:YAG laser. Typically, it produces nearly Fourier limited pulses of 40MHz bandwidth. A bowtie TiSa amplification stage is available to enhance the pulse energies up to 30 mJ. Nonlinear upconversion to the fourth harmonic allows for a continuous tuning range of 216–196 nm in

the deep-UV (DUV), making the laser system versatile and ready for use in a wide variety of spectroscopic applications. Here, the technique of cavity ring down spectroscopy (CRDS) was extended to unprecedented short wavelengths in the DUV. Using CRDS, extensive spectroscopic studies of the very weak $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$, $v = (0, 0), (1, 0), (2, 0), (2, 1)$ Schumann-Runge bands in molecular O_2 including the isotopomer $^{18}O_2$ were performed, yielding improved values for rotational and fine structure molecular constants of the excited $B^3\Sigma_u^-$, $v = 0 - 2$ states. From a combination of CRDS and LIF detection, accurate information on collisional effects and fine structure dependent predissociation was obtained.

MO 36.6 Mo 17:45 HU 2097

Quantifizierung von Wasser in lebenden Zellen durch Nahinfrarot-Mikroskopie — ●ILONA KOPF¹, ANDREAS BERGNER¹, ERIK BRÜNDERMANN¹, FRANK PETRAT² und MARTINA HAVENITH¹ — ¹Physikalische Chemie II; Ruhr-Universität Bochum; 44780 Bochum — ²Institut für Physiologische Chemie; Universitätsklinikum Essen; 45122 Essen

Der intrazelluläre Wassergehalt von lebenden Zellen und Zellgewebe ist von aktuellem medizinischem Interesse. Dies beruht auf dem Zusammenhang zwischen dem Wasserhaushalt von Zellen und dem zellulären Metabolismus, wodurch der intrazelluläre Wassergehalt als Indikator für abnormale Zellfunktionen und Krankheiten dient. Schon geringe Mengen Pharmaka und biochemisch aktive Substanzen, wie zum Beispiel das Hormon Insulin, beeinflussen den intrazellulären Wassergehalt von Zellen und führen zu Veränderungen des Zellmetabolismus. Ein enormes Potential bietet hier die NIR-Lasermikroskopie, eine labelfreie Technik, die sich die Obertonschwingung von Wasser im Spektralbereich von 1530-

1570 nm zu nutzen macht. Durch Verwendung der energetisch schwachen IR-Strahlung ist eine zerstörungsfreie Untersuchung von lebenden Biomaterialien möglich. Es ist uns gelungen, ein Nahinfrarotmikroskop aufzubauen, mit dem wir Änderungen des Wasserhaushalts zeitlich verfolgen können. Dazu werden 150x150 Pixel mit einer Zeitauflösung von 3,8 msec pro Pixel aufgenommen. Durch Untersuchung osmotischer Phänomene an einzelnen lebenden Rattenhepatozyten ist erstmals eine Quantifizierung der Änderung des intrazellulären Wassergehaltes gelungen.

MO 36.7 Mo 18:00 HU 2097

Gasanalytik mit Quantenkaskadenlasern — ●OLAV WERHAHN, JORGE KOELLIKER DELGADO und DETLEF SCHIEL — Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, D-38116 Braunschweig

Mit der Verfügbarkeit zuverlässiger Quantenkaskadenlaser-Systeme (QCL-Systeme) eröffnen sich für die Gasanalytik im Bereich Medizin-, Umwelt- oder Prozesstechnik neue Möglichkeiten. Durch die Erschließung nahezu des gesamten MIR-Spektralbereiches bei gleichzeitig kompakter Systemgröße sind QCL-Systeme für alle relevanten Molekülspezies auch in der analytischen Praxis einsetzbar.

Durch die Bereitstellung entsprechender metrologischer Grundlagen können laserbasierende Gasmessgeräte als kalibrationsfreie, direktmessende Systeme betrieben werden, deren Messergebnisse dann rückführbar auf die SI-Einheiten wären. Vorgestellt werden Arbeitsergebnisse eines Projektes, das z.Z. im Rahmen des BMBF-Vorhabens QUANSYS durchgeführt wird.

Betrachtet werden verschiedene Messanordnungen, Auswertverfahren sowie die entsprechenden Unsicherheitsbudgets. Dabei ergeben sich verschiedene Anforderungen an die Verfügbarkeit und die Qualität (Messunsicherheiten) notwendiger Systemkomponenten.

MO 41 Hauptvorträge

Zeit: Dienstag 10:15–11:45

Hauptvortrag

MO 41.1 Di 10:15 HU 2091

Molecular dynamics following resonant core excitation — ●MARIA NOVELLA PIANCASTELLI — Physics Department, Uppsala University, 75 121 Uppsala, Sweden

The study of electron decay spectra in isolated atoms or molecules following a primary electronic excitation to an empty level (such as an empty molecular orbital or a Rydberg state) below a core ionization threshold provides a wealth of information on the nature of the intermediate state and on the dynamics of the whole relaxation process. These studies are very usefully complemented with absorption and absorption-type experiments such as partial and total ion yield spectroscopies.

These experimental methods have allowed us to obtain a deep insight in photoexcitation and photoionization dynamics. In particular, the phenomenon of ultrafast dissociation, i.e. molecular fragmentation taking place on the same time scale as resonant Auger decay, is nowadays possible to investigate in great detail. Several examples will be provided, including ultrafast dissociation occurring in water [1], electron Auger Doppler effect in atomic oxygen produced following ultrafast dissociation of core-excited molecular oxygen [2], and novel insight on the nature of resonant processes by ion spectroscopy [3,4].

[1] I.Hjelte, M.N.Piancastelli, R.F.Fink, O.Björneholm, M.Bässler, R.Feifel, A.Giertz, H.Wang, K.Wiesner, A.Ausmees, C.Miron, S.L.Sorensen and S.Svensson, Chem.Phys.Lett. 334, (2001) 151

[2] O.Björneholm, M.Bässler, I.Hjelte, R.Feifel, H.Wang, C.Miron, M.N.Piancastelli, S.Svensson, S.L.Sorensen, F.Gel,mukhanov and H.Agren, Phys.Rev.Lett. 84, (2000) 2826

[3] W.C.Stolte, D.L.Hansen, M.N.Piancastelli, I.Dominguez Lopez, A.Rizvi, O.Hemmers, H.Wang, A.S.Schlachter, M.S.Lubell and D.W.Lindle, Phys.Rev.Lett. 86, (2001) 4504

[4] M.N.Piancastelli, W.C.Stolte, R.Guillemain, A.Wolska, S.-W.Yu, M.M.Sant,Anna and D.W.Lindle, J.Chem.Phys., in press

Hauptvortrag

MO 41.2 Di 10:45 HU 2091

Infrarotspektroskopie an Molekülen in Heliumclustern — ●KLAUS VON HAEFTEN, STEPHAN RUDOLPH, ANJA METZELTHIN, ANDREAS RÜDIGER und MARTINA HAVENITH — Lehrstuhl für Phys. Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Die Infrarotspektroskopie von zweiatomigen Molekülen ist ideal, um

Raum: HU 2091

die Wechselwirkung zwischen Rotation und elementaren Anregungen suprafluiden Heliumtröpfchen im Detail zu verstehen. Unsere Untersuchungen zeigen, dass neben molekularer Rotationsgeschwindigkeit und Zustandsdichte des Heliums auch der Grad der Anisotropie des intermolekularen Potentials entscheidend die Kopplungsstärke an die Heliumflüssigkeit beeinflusst. Alle drei Faktoren bestimmen wie stark sich die Rotationskonstante der Moleküle in Heliumtröpfchen vermindert und mit welcher Effizienz die Rotationsenergie in das Helium übertragen wird. NO ist als offenschaliges Molekül ein Sonderfall. Die Kopplung zwischen Rotation und elektronisch angeregten Molekülzuständen führt zur λ -Aufspaltung der Rotationslevel, welche wir in Heliumtröpfchen um mehr als 50 % gegenüber der Gasphase vergrößert finden. Wir interpretieren diesen Effekt im Licht der starken Beeinflussung der molekularen Rydbergzustände durch die Heliumumgebung.

Hauptvortrag

MO 41.3 Di 11:15 HU 2091

Anwendung genetischer Algorithmen zur automatisierten Zuordnung rotationsaufgelöster Spektren — ●MICHAEL SCHMITT¹ und W. LEO MEERTS² — ¹Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Düsseldorf — ²Radboud University Nijmegen, Department of Molecular and Laser Physics, The Netherlands

Rotationsaufgelöste elektronische Spektren großer Moleküle sind wegen der starken Überlappung vieler rovibronischer Linien mit herkömmlichen Methoden schwierig oder unmöglich zuzuordnen und zu interpretieren. Dies trifft vor allem dann zu, wenn sich mehrere Spektren, z.B. verschiedener Isotopomere oder verschiedene Tunnelkomponenten, überlagern. Wir haben ein Verfahren zur automatisierten Anpassung der Parameter an mehrere rovibronische Spektren gleichzeitig entwickelt, das auf der Anwendung genetischer Algorithmen zur Untersuchung der Kostenfläche und auf der Kreuzkorrelation zur Bestimmung der Kostenfunktion beruht. Die Methode wird vorgestellt und anhand verschiedener Beispiele die Vorzüge gegenüber einer klassischen Spektrenzuordnung gezeigt. Unter den untersuchten und interpretierten Systemen befinden sich sowohl solche mit überlappenden Isotopomerenpektren (7-Azaindol), als auch solche mit unterschiedlichen Tunnelkomponenten mehrerer interner Rotoren (4-Methylstyrol, 4-Methylphenol). In allen Fällen konnte eine gute bis perfekte Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum erreicht werden.

MO 42 Poster II

Zeit: Dienstag 14:00–16:00

Raum: Poster HU

MO 42.1 Di 14:00 Poster HU

Study of the lowest $\pi\sigma^*$ states in adenine and complexes with adenine — ●HANS-HERMANN RITZE¹, THOMAS SCHULTZ¹, WOLFGANG RADLOFF¹, and INGOLF VOLKER HERTEL^{1,2} — ¹Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2A, D-12489 Berlin, Germany — ²Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

In many aromatic biomolecules after optical excitation of the $\pi\pi^*$ state an internal conversion to the dissociative Rydberg-type $\pi\sigma^*$ state takes place. The photophysics of the DNA base adenine is of special interest because here additionally for an essential nonplanar configuration there exists a smooth energy path from $\pi\pi^*$ via $n\pi^*$ to the ground electronic state dominating in the bare molecule.

We have carried out ab initio calculations at the CASPT2 level to study the two lowest $\pi\sigma^*$ potential curves in bare adenine including the effect of the zero-point energy. We found that in a polar environment (e.g., adenine-water complexes) the $\pi\sigma^*$ state is energetically lowered. This effect can explain the experimentally observed considerable reduction of the excitation lifetime down to 100 fs.

MO 42.2 Di 14:00 Poster HU

Untersuchung der Isomerisierungsdynamik von NK88 — ●GERHARD VOGT¹, GERHARD KRAMPERT¹, PATRICK NÜRNBERGER¹, FABRIZIO SANTORO², ROBERTO IMPROTA³ und GUSTAV GERBER¹ — ¹Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Deutschland — ²Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR, Area della Ricerca del CNR di Pisa, via Moruzzi 1, I-56124 Pisa, Italien — ³Istituto di Biostrutture e Biomagnini del CNR, via Mezzocannone 6, I-80134, Italien

An dem System 3,3'-diethyl-2,2'-thiacyanine (NK88) konnte erstmals die optimale Kontrolle einer Photoisomerisierungsreaktion in der flüssigen Phase demonstriert werden. Zum Verständnis optimaler Kontrollexperimente ist eine möglichst vollständige Kenntnis der ablaufenden Moleküldynamik notwendig. Dazu wurden spektral aufgelöste Femtosekunden-Pump-Probe Experimente an dem System NK88 durchgeführt. Die gemessenen Transienten stehen dabei in Einklang mit den theoretischen Berechnungen. Nach der Anregung auf die erste Potentialfläche kann das System nach Durchlaufen einer konischen Durchscheidung in den *cis*- oder *trans*-Grundzustand relaxieren. Dabei gibt es zwei konkurrierende Wege, die konische Durchscheidung zu erreichen. Die selektive Beeinflussung der Wegauswahl ist daher letztendlich ein wahrscheinlicher Mechanismus zur Kontrolle der Photoisomerisierungsreaktion.

MO 42.3 Di 14:00 Poster HU

Femtosekunden-IR-Spektroskopie kurzlebiger S1-Zustände von Farbstoffmolekülen — ●CHRISTIAN SCHUMANN¹, FRANK PETERS², HANI EL-GEZAWY³, WOLFGANG RETTIG³ und ROLF DILLER¹ — ¹FB Physik, TU Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern — ²Inst. f. Exp. Physik, FU Berlin, 14195 Berlin — ³Inst. f. Chemie, HU Berlin, 12489 Berlin

Moleküle mit Systemen konjugierter Doppelbindungen finden sich bei vielen biologisch relevanten, photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen. Einen wichtigen Einfluss auf die statischen und dynamischen Eigenschaften dieser Systeme haben sowohl die Substituenten an den Kettenenden als auch Polarität und Ladungsverteilung der Umgebung. Anhand von Modellsystemen werden Aspekte dieser Mechanismen untersucht. Ein wichtiger Parameter ist die C-C-Bindungslängenalternierung im elektronischen Grundzustand (S_0) bzw. im elektronisch angeregten Zustand (S_1). Sie lässt sich durch Bestimmung von C-C-Streckschwingungsfrequenzen in S_0 und S_1 mit Hilfe der Femtosekunden-IR-Spektroskopie charakterisieren, wodurch die mit zu berücksichtigende ultraschnelle S_1 -Dynamik ebenfalls erfasst wird. Entsprechende Experimente wurden an den Styryl-Farbstoffen DPD-B13 und DASPI sowie dem Stilben-Derivat DCS durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Grenzstrukturen Polymethin und Polyen diskutiert und mit Modellrechnungen verglichen.

MO 42.4 Di 14:00 Poster HU

Double ionization of N₂ and O₂ in intense laser field — ●STEFAN VOSS^{1,2}, A. S. ALNASAR², X.-M. TONG², T. OSIPOV², B. ULRICH^{1,2}, C. D. LIN², H. SCHMIDT-BÖCKING², R. DÖRNER², and C. L. COCKE¹ — ¹Institut für Kernphysik (IKF), August-Euler-Str.6, D-60486 Frankfurt, Germany — ²J.R. Macdonald Laboratory, Physics Department, Kansas State University, Manhattan, KS, 66502, U.S.A.

Different ionization processes can be identified by measuring the full momentum vectors of coulomb exploding N⁺ or O⁺ fragments in coincidence using cold target recoil ion momentum spectroscopy (COLTRIMS). We measured high resolution kinetic energy release spectra and show angular dependences for double ionized N₂ and O₂ molecules with laser peak intensities between 1 and 20 · 10¹⁴ W/cm². We find that the process proceeds through well defined electronic states of the excited molecular dications. Using linear and circularly polarized light, we identify two mechanisms for the production of these states, rescattering and sequential ionization. By using 8 fs pulses, we observe that the internuclear distance can be frozen during the pulse.

MO 42.5 Di 14:00 Poster HU

Time-resolved spacer controlled electron transfer from a chromophore to a semiconductor — ●ANTJE NEUBAUER, LARS GUNDLACH, RALPH ERNSTORFER, SILKE FELBER, RAINER EICHBERGER, and FRANK WILLIG — Hahn-Meitner-Institute, Dept. SE4, Glienicke Str. 100, 14109 Berlin, Germany

For studying the influence of rigid molecular spacer groups on the strength of the electronic coupling the organic chromophore perylene was chosen as the donor and TiO₂ as the wide band gap semiconductor. It will be shown that insertion of a certain adamantane type rigid spacer group between the -COOH anchor group and the chromophore slowed down the electron transfer time from 13 fs into the range of 1 ps. The electron transfer times were measured firstly with two-photon-photoemission on the (110) surface of a rutile TiO₂ single crystal and secondly with transient absorption for the same molecules anchored in the nano-structured anatase TiO₂ film that is well known from the Graetzel solar cell. Whereas the former system showed one definite rate constant the latter experimental system revealed three different time constants that indicate non-ideal configurations of the chromophore with respect to the surface of the TiO₂ semiconductor. Experiments will be described that address the valid time constant for the ideal adsorption configuration for the rigid spacer with respect to the surface of the semiconductor.

MO 42.6 Di 14:00 Poster HU

Ultrafast bistable photoswitches: Fulgides in different environments. — ●THOMAS SCHÖCK, PETER GÄRTNER, and HELMUT PORT — Universität Stuttgart, 3. Physikalisches Institut, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart

The dynamics of fulgide photoswitches has been investigated applying femtosecond transient absorption spectroscopy. The switching performance of differently substituted fulgides is equally improved in polymer (PMMA) environment as compared to liquid solution. In the polymer a single pathway for the ring-closure reaction, i.e. without the intermediate observed in toluene, allows for sub-picosecond reaction times. The ps time constants of the ring-opening reaction exhibit a weak solvent dependence.

MO 42.7 Di 14:00 Poster HU

Convergence of different optimization algorithms in coherent control experiments — ●T. WITTING¹, M. KÖLLER², G. TSLIMIS¹, J. KUTZNER¹, H. MAURER², and H. ZACHARIAS¹ — ¹Physikalisches Institut — ²Institut für Numerische und instrumentelle Mathematik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

One important part of a closed loop set-up for coherent control experiments is the optimization algorithm. It drives a pulse-shaper and searches for the optimal pulse shape guiding the experiment into the desired target state. We use a 640 pixel SLM based pulse shaper to manipulate the phase of pulses delivered by a Ti:Sapphire CPA laser system. A pulse compression experiment utilizing a two-photon process as feedback serves as an exemplary coherent control experiment. The behavior of different nondeterministic optimization algorithms has been examined by simula-

tions of the given experiment. The convergence behavior is compared to the experimental results.

MO 42.8 Di 14:00 Poster HU

Phase-sensitive Optimal Control Theory and its applications to molecular switches — ●DOROTHEE GEPPERT^{1,2} and REGINA DE VIVIE-RIEDLE^{1,2} — ¹LMU München, Department Chemie, Butenandtstr. 11, 81377 München — ²MPI für Quantenoptik, Hans-Kopfermann-Str. 1, 85741 Garching

We present a variant of the Optimal Control Theory algorithm which enables us to control the absolute phase of a wavepacket by using optimized ultrashort laser pulses[1]. Both real and imaginary part of the wavepacket are optimized to match the target wavefunction. This concept provides the possibility to control a wavepacket's momentum, localization and shape simultaneously. As hereby its direction as well as its velocity can be controlled, the wavepacket can be guided even through an optically dark region.

We investigate ultrafast photoinduced reactions mediated by conical intersections with the special focus on bistable molecules which can act as molecular switches. In these systems, the region of allowed transition is limited and consequently the control window is narrow. Our studies for molecular switches with cyclohexadiene as active center show that it is possible to enhance the favored pathway and thereby increase the product distribution[2] or to inhibit the favored pathway which leads to an extension of the excited state's life time.

[1] D. Geppert and R. de Vivie-Riedle, submitted to CPL (2004).

[2] D. Geppert, L. Seyfarth, and R. de Vivie-Riedle, APB in press (2004).

MO 42.9 Di 14:00 Poster HU

Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie und Optimale Kontrolle an TDMAE — ●PATRICK NÜRNBERGER, EVANGELOS PAPANATHOPOULOS und GUSTAV GERBER — Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Analyse molekularer Systeme. In diesem Experiment wird sie verwendet, um die molekulare Dynamik von Tetraakis(dimethylamino)ethylen (TDMAE) zu untersuchen. Energetisch aufgelöst wird hierzu das Zeitverhalten der Molekülzustände mit Femtosekunden-Pump (266 nm)-Probe (800 nm)-Experimenten beobachtet, wobei mehrere bisher nicht untersuchte Niveaus identifiziert werden können. Ausgehend von den spektroskopischen Ergebnissen wird ein geeignetes Signal als Rückkopplung für ein Kontrolleexperiment unter Einsatz eines evolutionären Algorithmus ausgewählt. Eine gezielte Beeinflussung der Wellenpaketdynamik während der $\pi\pi^*$ -Anregung kann so erfolgreich demonstriert werden.

MO 42.10 Di 14:00 Poster HU

Neuronale Netzwerke in der Optimalen Kontrolle — ●REIMER SELLE, TOBIAS BRIXNER, PATRICK NÜRNBERGER, GERHARD VOGT und GUSTAV GERBER — Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Die Verwendung evolutionärer Algorithmen zur optimalen Kontrolle von chemischen Reaktionen und anderen quantenmechanischen Prozessen hat sich in jüngster Vergangenheit sehr gut bewährt. Mit Hilfe experimenteller Daten aus einer solchen evolutionären Optimierung kann ein Neuronales Netzwerk trainiert werden. Das so trainierte Netzwerk modelliert am Computer die Abbildung des Kontrollparameterraumes auf die experimentellen Resultate. Mit Hilfe dieses Modells können dann neue Kontroll-Parametersätze ermittelt werden, die als Ausgangspunkte für weitere experimentelle Optimierungen dienen.

MO 42.11 Di 14:00 Poster HU

Alignment of CIF in Argon crystals — ●NINA OWSCHIMKOW, TONI KILJUNEN, and NIKOLAUS SCHWENTNER — Institut für Experimentalphysik, FU-Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin

Interaction between a molecule with an anisotropic polarizability and an intense laser field can create alignment of the molecule along the field polarization direction.

In the case of impurity molecules embedded in a solid matrix, the potential created by the matrix defines possible orientations of the guest molecules. Consequently, polarized laser light can be used to selectively manipulate these molecules and to control direction-dependent photochemical reactions.

We choose CIF in solid Argon as a model system, with the CIF occu-

pying a single-substitutional site in the Ar matrix. We grow macroscopic crystals with large grain size and determine the grain orientation by polarization analysis. In this single-crystalline system, we aim to obtain information on the matrix symmetry as well as to control the orientation of the guest molecule.

MO 42.12 Di 14:00 Poster HU

Nicht-adiabatische Kopplung im H₃-Molekül — ●FRANK BAUMGARTNER¹, ULRICH GALSTER¹, ULRICH MÜLLER² und HANSPETER HELM¹ — ¹Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg — ²Carl Zeiss AG, 73447 Oberkochen

Das neutrale dreiatomige Wasserstoffmolekül wurde in den letzten Jahren zum Gegenstand zahlreicher theoretischer [1] und experimenteller [2,3] Studien. Besonderes Interesse kommt dabei den Effekten zuge, die nicht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung verstanden werden können. Aufgrund seiner einfachen Struktur eignet sich der dreiatomige Wasserstoff besonders gut zur Untersuchung solcher nicht-adiabatischer Kopplungen. Wir stellen experimentelle Ergebnisse zum Dreiteilchen-Zerfall von Laser-präparierten H₃-Zuständen vor, die Rückschlüsse auf die Dynamik nicht-adiabatischer Prozesse erlauben. Hierbei werden die Impulsvektoren aller bei der Dissoziation entstehenden Fragmente H(1s)+H(1s)+H(1s) mit Hilfe einer Dreifach-Koinzidenz-Technik erfasst. Es zeigen sich vielfältige Impulskorrelationen, die kennzeichnend für den rovibronischen Anfangszustand des Moleküls sind und somit dessen Kopplung an das Dissoziationskontinuum charakterisieren.

[1] V. Kokoouline, C. H. Greene, B. D. Esry, Nature 412 891 (2001)

[2] R. E. Continetti et. al, Phys. Rev. Lett. 93 153202 (2004)

[3] U. Galster, U. Müller, H. Helm, Phys. Rev. Lett. 92 073002 (2004)

MO 42.13 Di 14:00 Poster HU

Imaging of anion-molecule reaction dynamics — ●J. MIKOSCH^{1,2}, U. FRÜHLING², M. WEIDEMÜLLER², D. SCHWALM¹, and R. WESTER² — ¹Max-Planck-Institut für Kernphysik, 69117 Heidelberg — ²Physikalisches Institut, Universität Freiburg, 79104 Freiburg

Understanding and manipulating the quantum mechanical dynamics of anion-molecule reactions is the goal of our experiment. Reactions of negative molecular ions and clusters are important in various environments, from solution-phase chemistry to the Earth's atmosphere. A good example are nucleophilic substitution reactions [1], such as $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ which often evade a good description by standard statistical theories. First four-dimensional quantum scattering calculations have only been done recently, showing a strong dependence of total and differential cross sections on the rovibrational and translational degrees of freedom [2].

We have built an anion-molecule crossed beam experiment with a velocity map imaging detector [3]. The anions for the scattering process are supplied by a multipole RF ion trap, in which we utilize sympathetic cooling of the internal and translational excitations with buffer gas. A pulsed supersonic beam provides the neutral molecules. First experimental results will be presented.

In the future, also microsolvation effects will be studied using water cluster anions.

[1] L. Sun, K. Song, W. Hase, Science **296**, 875 (2002) [2] S. Schmatz, ChemPhysChem **5**, 601 (2004) [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997)

MO 42.14 Di 14:00 Poster HU

Optische Eigenschaften molekularer Aggregate — ●ALEXANDER EISFELD, ROLF KNIPRATH und JOHN S. BRIGGS — Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg

Seit ihrer Entdeckung vor über 60 Jahren haben molekulare Aggregate bestehend aus organischen Farbstoffen grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Neben ihren mannigfaltigen Anwendungen in der Technik erregte vor allem das bei der Aggregation entstehende schmale, rotverschobene Absorptionsband das Interesse vieler Forscher. Schon früh wurde die Exzitonentheorie von Frenkel benutzt um das Auftreten dieses sogenannten J-Bandes zu erklären. Allerdings bereitete die genaue Form des Absorptionsspektrums einige Schwierigkeiten, da die elektronische Anregung an Vibrationen gekoppelt ist. Mit der CES-Approximation war es uns möglich Absorptionsspektren verschiedener Aggregate hervorragend zu berechnen (1).

Es soll nun gezeigt werden, dass auch optische Aktivität (optische Rotation und Zirkulardichroismus) im Rahmen dieser Approximation zufriedenstellend beschrieben werden kann.

(1) A. Eisfeld, J.S. Briggs; Chem. Phys. **281** (2002) 61-70.

MO 42.15 Di 14:00 Poster HU

Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Oberflächenreaktionen — •THOMAS KOLLING und KARL-MICHAEL WEITZEL — Philipps-Universität Marburg, Institut für Physikalische Chemie

In diesem Beitrag soll der Aufbau einer neuen Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Oberflächenreaktionen mit zustandsselektierten Molekülionen vorgestellt werden. Hierbei werden die zustandsselektierten Molekülionen durch resonanzverstärkte Multiphotonenionisation in einer Ionenquelle erzeugt. Die Ionen werden anschließend durch ein elektrostatisches Linsensystem in die Streukammer geführt, wo die Wechselwirkung mit einer Oberfläche als Funktion der kinetischen Energie und des Streuwinkels untersucht werden kann. Die Reaktionsprodukte werden anschließend mit einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Charakteristische Kennwerte des Experimentes und Flugzeitspektren, die mit dem Programm SIMION simuliert wurden, werden dargestellt. Erste experimentelle Ergebnisse mit NH_3^+ -Ionen, welche durch 2+1 resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) erzeugt wurden, werden gezeigt.

MO 42.16 Di 14:00 Poster HU

Autoionization and double autoionization of the vibrationally selective excited $N_2(1s^{-1}\pi_g^*)(v')$ -resonances investigated by dispersed fluorescence spectroscopy ($135\text{nm} \leq \lambda_{Fl} \leq 185\text{nm}$) — •L WERNER¹, S LUCHT¹, S KLUMPP¹, H SCHMORANZER¹, A EHRESMANN¹, PH V DEMEKHIN², B M LAGUTIN², I V PETROV², V L SUKHORUKOV², S MICKAT³, R SCHILL³, and K-H SCHATNER³ — ¹FB Physik, TU Kaiserslautern, D-67653 Kaiserslautern, Germany — ²Rostov State University of Transport Communications, 344038 Rostov-on-Don, Russia — ³I Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, D-35392 Giessen, Germany

Synchrotron radiation from the storage ring BESSY II has been used for the vibrationally selective inner-shell photoexcitation of the $N_2(1s^{-1}\pi_g^*)(v')$ -resonances using a bandwidth of 75meV at 400eV. The subsequent (double) autoionization into different vibrational levels of the $N_2^+C^2\Sigma_u^+$ electronic state and into the $N_2^+D^1\Sigma_u^+$ state were investigated using photon-induced fluorescence spectroscopy (PIFS) by measuring the intensities of N_2^+C-X and N_2^+D-X bands using a 1m normal incidence monochromator ($135\text{nm} \leq \lambda_{Fl} \leq 185\text{nm}$). Simultaneously to the dispersed fluorescence intensities the photoabsorption and the photoion signal were measured. Intensities of the N_2^+C-X and N_2^+D-X -bands were measured as a function of the exciting-photon energy. The observed fluorescence intensities are interpreted using calculated Franck-Condon factors for the transition $N_2X - N_2\pi^*$ (excitation), $N_2\pi^* - N_2^+C$ (autoionization) [or alternatively $N_2\pi^* - N_2^+D$ (double autoionization)] and $N_2^+C - N_2^+X$ [or $N_2^+D - N_2^+X$].

MO 42.17 Di 14:00 Poster HU

Application of point-group symmetries in the analysis of vibrational transitions — •KATYA RYKHLINSKAYA and STEPHAN FRITZSCHE — Universität Kassel, Institut für Physik, D-34132 Kassel, Germany

A large number of spectroscopic techniques have been used during the past years in order to explore the vibrational structure and properties of the molecules. For example, the techniques of infrared absorption and Raman scattering have been widely applied. In both techniques, the light, which is passed or scattered by the sample leads to an excitation from the ground to some excited state of the molecule [1]. Most naturally, such (vibrational) transitions can be analyzed within the framework of *group theory*. To facilitate the use of the group theory in the vibrational analysis of molecular spectra, we present here the program BETHE [2], developed within the framework of MAPLE, which can be used to classify the transitions owing to their symmetry. Both, the fundamental and nonfundamental transitions (such as overtones, combinations etc.) are supported by the program. Recently, moreover, we also incorporated direct and symbolic computations of the vibrational coordinates, symmetry orbitals, Clebsch-Gordan coefficients as well as several others properties for most point and double groups.

[1] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy* (Dover Publication, New York, 1989).

[2] K. Rykhlinskaya, S. Fritzsche, *Comp. Phys. Comm.*, 162 (2004) 124.

MO 42.18 Di 14:00 Poster HU

Control of population flow in excitation of Na_2 molecules by delayed pulses — •R. GARCIA-FERNANDEZ¹, A. EKER¹, L.P. YATSENKO², B.W. SHORE¹, and K. BERGMANN¹ — ¹FB Physik, TU Kaiserslautern, Germany — ²Inst. of Physics of the Academy of Sciences, Kiev, Ukraine

We report on the experimental demonstration of a scheme for controlling the flow of population through highly excited states in a laser-driven three-level ladder excitation scheme in Na_2 molecules. The method exploits the same physical concepts as the STImulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) technique. Unlike in STIRAP, where population is transferred from the initial level to the stable final level in a Λ -level linkage, we demonstrate population transfer in a ladder level linkage, where the final level is short lived. A pump laser couples a ro-vibrational level in the ground electronic state ($X^1\Sigma_g^+, v'' = 0, J'' = 7$) to the intermediate level $A^1\Sigma_u^+, v' = 10, J' = 8$, which in turn is linked to the final level $5^1\Sigma_g^+, v = 10, J = 9$ by a second laser. As in STIRAP, the maximum population transfer is observed when the second laser field precedes the pump laser field. A new scheme for the determination of the absolute population transfer efficiency, based on the branching of molecular decay into ro-vibrational transitions is demonstrated.

MO 42.19 Di 14:00 Poster HU

A setup for infrared experiments on biomolecules in the gas phase — •UNDINE ERLEKAM, GERT VON HELDEN, and GERARD MEIJER — Fritz Haber Institut Berlin Faradayweg 4-6 Berlin 14195

Experiments on isolated biological molecules in the gas phase can provide information on their intrinsic properties and such knowledge is a prerequisite for the understanding of their complex behavior in biological surroundings. We constructed a setup to study the infrared (IR) spectral properties of small to medium sized biological molecules using molecular beam/laser spectroscopic techniques. The setup contains a source where molecules are laser desorbed into an argon expansion in which they cool to low temperatures. They then travel downstream to be interrogated by pulsed IR and UV lasers. Mass selective ion dip detection allows for species and in some cases also conformer specific recording of IR spectra. First results on simple model systems will be discussed.

MO 42.20 Di 14:00 Poster HU

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) als quantitative Analyseverfahren? — •MALTE SACKMANN und ARNULF MATERNY — International University Bremen, School of Engineering and Science, Campus Ring 1, 28759 Bremen (e-mail: a.materny@iu-bremen.de)

Raman-Spektren geben Aufschluss über die Schwingungsbanden von Molekülen und liefern somit wertvolle Information über deren Struktur. Leider ist die Signalstärke im Vergleich z. B. zu Fluoreszenzspektren sehr gering. Daher eignet sich die Raman-Spektroskopie nicht für die Analyse von Stoffen, die in geringer Konzentration vorliegen. Die Bedingungen können durch Resonanz-Anregung verbessert werden. Die größte Empfindlichkeit wird aber durch den Einsatz von SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) erreicht, wo die Oberflächenverstärkung elektrischer Felder z. B. an kleinen Silberpartikeln sowie Ladungstransferprozesse genutzt werden, um auch bei sehr geringen Konzentrationen noch messbare Signale zu erhalten. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der SERS-Substrate wurde diese Technik aber bislang praktisch gar nicht für quantitative Analysen verwendet. In unserem Beitrag stellen wir Ergebnisse eigener Messungen vor, in denen die SERS-Technik auf bekannte Substanzkonzentrationen angewandt wurde. Wir diskutieren hierbei die Möglichkeit, mit Hilfe von SERS auch quantitative Konzentrationsbestimmungen durchzuführen. Zu diesem Zweck nutzen wir Referenzlinien im Raman-Spektrum.

MO 42.21 Di 14:00 Poster HU

Incoherent Broad-Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (IBCEAS) of Liquid Samples — •SVEN E. FIEDLER¹, ACHIM HESE¹, and ALBERT A. RUTH² — ¹Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin, Germany — ²Department of Physics, National University of Ireland, University College Cork, Cork, Ireland

IBCEAS is a new very sensitive method for broad-band absorption measurements. The sensitivity of classical spectrometers (white light source, sample-chamber, monochromator, CCD-array) can be enhanced using an optical cavity by orders of magnitude. The calculated enhancement of the sensitivity by the cavity mirrors as well as examples of IB-

BCEA spectra in the liquid phase will be presented.

MO 42.22 Di 14:00 Poster HU

Fasergekoppeltes THz-Spektrometer — ●MATTHIAS HOFFMANN¹, BERND FISCHER^{1,2} und PETER UHD JEPSEN^{1,2} — ¹Physikalisches Institut, Stefan-Meier-Str. 19, 79104 Freiburg — ²Freiburger Materialforschungszentrum, FMF, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

Spektroskopie im THz-Bereich erlaubt interessante Einsichten in Molekülschwingungen oder Ladungsträgerdynamik in Halbleitern. Bei der THz-Time Domain-Spektroskopie (TDS) werden THz-Pulse durch Beschuss von Halbleitersubstraten mit Femtosekunden-Laser-Pulsen erzeugt. Durch Fourier-Analyse der Pulse kann die Absorption und der Brechungsindex einer Probensubstanz im Bereich von 5 bis 120 Wellenzahlen gewonnen werden. Für biologische Anwendungen hat man gewöhnlich nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung, so dass eine Miniaturisierung des Spektrometeraufbaus wünschenswert ist. Ein Ansatz hierfür ist die Kombination von THz-Emitter, -Wellenleiter und -Detektor auf einem Substrat ("THz-Chip"). Um den Aufbau und die Justage zu vereinfachen, werden die Femtosekundenpulse durch eine Single-Mode-Faser auf den Chip geleitet. Dies kann durch Fokussierung mithilfe kleiner Linsen oder durch direktes Anbringen der Faserenden auf dem Chip geschehen. Um die auftretende Gruppengeschwindigkeitsdispersion in der Faser auszugleichen, werden die Laserpulse vor der Einkopplung gestreckt (negativer Chirp). Dabei ist es möglich, Pulslängen von unter 100 fs durch die Faser hindurch zu erreichen, was zu Erzeugung von THz-Pulsen mit einer Bandbreite von 3 THz ausreichend ist.

MO 42.23 Di 14:00 Poster HU

Absolute measurements of amount of substance fractions by laser spectroscopy — ●JORGE KOELLIKER DELGADO, OLAV WERHAHN, and DETLEF SCHIEL — Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, D-38116 Braunschweig

Absolute measurement of amount of substance fractions (without calibration with the substance being measured) could be attractive due to its potential reduction of maintenance costs for spectrometric detection systems. Due to the impact of new QCL laser sources in the MIR laser-based gas analysis gains more attention. The feasibility of such a method has been studied with a test-system operating at wavelengths around 2.004 micrometer. Results on measuring mixtures of carbon dioxide in nitrogen will be presented. The gas mixtures were gravimetrically prepared. The relative deviation of the spectroscopic determination of the amount of substance fractions from the gravimetric values was measured. to be within 1 % . Traceable measurement results to SI and an uncertainty budget according to GUM are presented. The uncertainty budget reveals the main contribution originating from the line strength S. Values for this input quantity could be obtained from HITRAN database, e.g. for the selected absorption transition with a HITRAN claimed uncertainty between 2 and 5 % . With that given, the amount of substance measurement by laser spectroscopy features results with a total relative uncertainty of 4 % . The agreement with the gravimetric values is satisfactory and could render unbiased measurement results. Applications for exhaust gas emission calibration mixtures and CO₂-in-room-air are presented.

MO 42.24 Di 14:00 Poster HU

Terahertz-Spektroskopie und Imaging biologisch relevanter Moleküle — ●BERND M. FISCHER, MATTHIAS HOFFMANN, PETER UHD JEPSEN und HANSPETER HELM — Freiburger Materialforschungszentrum FMF, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

Im fernen Infrarot (FIR)-Spektralbereich zwischen ca. 5 cm⁻¹ und 150 cm⁻¹ zeigen viele biologisch relevante Moleküle spezifische Absorptionsspektren. Diese Spektren werden von langsamen intramolekularen Schwingungen großer Moleküle bzw. intermolekularen Schwingungen der durch Wasserstoffbrücken gebundenen kristallinen Systeme dominiert.

Gerade bei kristallinen Proben kleinerer Moleküle sind diese Spektren reich strukturiert und sehr empfindlich auf die molekulare Struktur. Eine genauere Betrachtung der Temperaturabhängigkeit dieser Moden lässt Rückschlüsse auf unterschiedliche schwache Bindungskräfte zu. Da Verpackungsmaterialien im Terahertz-Frequenzbereich kaum absorbieren, kann durch die Verpackung hindurch eine spezifische spektroskopische

Erkennung unterschiedlicher Proben durchgeführt werden. Bei größeren Molekülen wie Proteinen oder kurzen DNA-Strängen können keine scharfen einzelnen Absorptionsmoden mehr aufgelöst werden. Sie zeigen aber dennoch unterschiedliche Absorption. So konnten wir kürzlich zwei unterschiedliche einfache RNA-Proben räumlich mit einer Ortsauflösung von weniger als 1 mm deutlich voneinander unterscheiden.

MO 42.25 Di 14:00 Poster HU

Influence of chirp on the time-resolved CARS signal of molecular iodine — ●S. PEZESHKI, U. KLEINEKATHÖFER, and M. SCHREIBER — Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, 09107 Chemnitz

Using time-dependent wave packet calculations we determine the femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) signal for molecular iodine in the gas phase. It has been shown before [1,2] that depending on the delay-time between the laser pulses the third-order polarization exhibits oscillations caused by the wave packet motion on the ground and/or on the excited state. In the present investigation we focus on the influence of chirp of one or more of the three laser pulses on the CARS signal. In addition to interesting features arising from differently chirped laser pulses, this study is of interest in the context of coherent control in such systems. Comparison to experiments is in preparation.

[1] S. Meyer, M. Schmitt, A. Materny, W. Kiefer, V. Engel, Chem. Phys. Lett. **281**, 332 (1997).

[2] S. Meyer, V. Engel, J. Raman. Spectrosc. **31**, 33 (2000).

MO 42.26 Di 14:00 Poster HU

The Interatomic Coulombic Decay in Ne₂ — ●SIMONA SCHEIT, HANS-DIETER MEYER, and LORENZ S. CEDERBAUM — Institut für theoretische Chemie, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg

The Interatomic Coulombic Decay (ICD) is the mechanism by which an inner valence ionized atomic or molecular cluster decays via electron emission. The ICD takes place in weakly bound clusters, typically Van der Waals or hydrogen bound ones, in which the inner valence hole is well localized on one of the constituting monomers. One of the simplest systems which can undergo ICD is the Ne dimer: here the inner valence hole, localized on one of the Ne atoms, is filled by an outer valence electron belonging to the same monomer. The energy gained in this transition is transferred to the neighboring Ne atom and used for the emission of an outer valence electron. The resulting system is a Ne dication, with two outer valence holes each localized on a different Ne atom. The system eventually undergoes Coulomb explosion due to the repulsion between the two positive charges. Important for the ICD to take place is that the two outer valence holes can be localized on different, weakly bound monomers. This decreases the Coulomb repulsion between the two holes and results in a lowering of the double ionization potential below the threshold for single ionization. The ICD process with its underlying dynamics as well as its occurrence in Ne clusters of various size have been theoretically predicted a few years ago and very recently experimentally confirmed. In this contribution the theoretical description of the ICD in the Ne dimer with its underlying nuclear dynamics will be presented and compared with the experimental results.

MO 42.27 Di 14:00 Poster HU

Energie- und Absorptionsspektrum des molekularen Dimers — ●PHILIP WALCZAK, JOHN BRIGGS and WALTER STRUNZ — Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str.3, D-79104 Freiburg

Wir betrachten zwei identische Monomere, die über Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Dabei werden intramolekulare Vibrationen in harmonischer Näherung berücksichtigt. Die Eigenzustände des molekularen Dimers lassen sich in einem Ein-Exziton-Modell durch Produktzustände aus Eigenzuständen des harmonischen Oszillators und des Jaynes-Cummings-Operators beschreiben. Die mit diesem Modell berechneten Absorptionsspektren verschiedener Dimere zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Spektren.

Im Rahmen der adiabatischen Näherung lassen sich die Eigenschaften des Dimers leicht verstehen. Weiterhin werden Energie- und Absorptionsspektrum des Dimers in Rotating-Wave-Approximation berechnet.

MO 43 Ultrafast Processes

Zeit: Dienstag 16:30–18:45

Raum: HU 2091

MO 43.1 Di 16:30 HU 2091

Electron transfer faster than inertial solvation: a vibrational mode to promote photoinduced ET in triphenylmethane lactones — ●JERZY KARPIUK¹, STEFAN LOCHBRUNNER², and EBERHARD RIEDLE² — ¹Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland — ²LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München

Investigations of the intramolecular electron transfer (ET) in condensed phase donor-acceptor (D-A) systems on a time scale shorter than diffusional solvation can provide substantial insight into the initial stages of the ET dynamics. Such ultrafast ET processes are promoted by high-frequency intramolecular vibrational modes and inertial solvation, and better understanding of the interplay between these two driving forces requires the exploration of D A systems capable of undergoing ET on a sub-100 fs time scale. A 50-fs photoinduced intramolecular ET in triaryl-methane lactones (LTAMs) [1] allowed us to enter the time scale shorter than that of inertial solvation dynamics and to explore the ET coupling to vibrational modes. Using fs pump-probe spectroscopy to study the photophysics of LTAMs as a function of solvent polarity and proticity, we demonstrate a dominant role of the C-O bond in the lactonic ring in ultrafast charge separation in LTAMs.

[1] T. Bizjak, J. Karpiuk, S. Lochbrunner and E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 108, 10763 (2004).

MO 43.2 Di 16:45 HU 2091

Ultrafast emission quenching due to charge transfer from the perylene bisimide chromophore to its substituent — ●PATRIZIA KROK¹, IDA Z. KOZMA¹, STEFAN LOCHBRUNNER¹, HEINZ LANGHALS², and EBERHARD RIEDLE¹ — ¹LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München — ²Department Chemie, Organische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

Perylene dyes can exhibit a fluorescence quantum yield of 100% due to vanishing internal conversion and intersystem crossing. At the same time they are of great interest for designing ultrafast intramolecular energy and charge transfer systems [1,2]. Their functionality is controlled by the specific substituents and the environment. An amino group can act as an acceptor resulting in strong fluorescence suppression [3]. We measure with a femtosecond visible continuum the transient emission and absorption after excitation by 30 fs pulses at 490 nm to gain insight into the intramolecular transfer dynamics. We compare the emission decay of the amino substituted perylene chromophore on the picosecond time scale to the ns decay in the case of a nonquenching substituent. It can be explained by electron transfer from the HOMO of the amino group to the chromophore. The back transfer proceeds in about 10 ps and makes the whole reaction cycle highly efficient.

[1] H. Langhals, *Heterocycles* 40, 477 (1995). [2] H. Langhals and S. Saulich, *Chem. Eur. J.* 8, 5630 (2002). [3] G. J. Mohr et al., *Anal. Chem.* 72, 1084 (2000).

MO 43.3 Di 17:00 HU 2091

Radikationenspektren von Squarin- Chromophoren nach photoinduziertem Elektronentransfer — ●MARTEN PIANTEK, M. MUCKE, CH. SPITZ und R. MENZEL — Universität Potsdam, Institut für Physik, Lehrstuhl Photonik, Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam

Squarinfarbstoffe gelten, trotz scharfer und intensiver Absorptionsbanden im roten Bereich, als äußerst stabile Chromophore. Sie sind deshalb vielversprechende Kandidaten z.B. für Anwendungen in der Photovoltaik oder zur optischen Datenspeicherung.

Die spektralen Eigenschaften der Squarinfarbstoffe machen sie außerdem zu sehr interessanten Kandidaten für polaritätsgetriebene Elektronentransferketten mit der Fähigkeit zur photoinduzierten Ladungstrennung, wie sie z.B. auf der Basis eines im UV absorbierenden Farbstoffes schon realisiert wurden[1]. Die dazu notwendige Verknüpfung des Farbstoffes mit Akzeptor- bzw. Donormolekülen sowie der intermolekulare Ladungstransfer dieser Verbindungen ist bisher jedoch nur wenig untersucht worden.

Ein Nachweis der Ladungstrennung ist durch den direkten Vergleich des Absorptionsspektrums des angeregten Farbstoffmoleküls mit den transienten Spektren der durch den photoinduzierten Ladungstransfer entstandenen Radikationen möglich.

Wir präsentieren den spektroskopischen Nachweis der Ladungstren-

nung an mehreren Squarin-Akzeptor/Donor-Kombinationen.

[1] C. Tedeschi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126/10 (2004), pp 3218-3227

MO 43.4 Di 17:15 HU 2091

Photoinduzierter Elektronentransfer in Schichtsystemen mit Polaritätsgradient — ●MELANIE MUCKE¹, M. PIANTEK¹, CH. SPITZ¹, D. VON SEGGERN¹, R. MENZEL¹ und H. MÖHWALD² — ¹Universität Potsdam, Institut für Physik, Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam — ²Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Am Mühlberg 2, 14476 Golm

Ein und derselbe Chromophor kann sowohl als Elektronendonator als auch als -akzeptor wirken, sofern die Polarität seiner Umgebung stark variiert. Die Funktion als Akzeptor, z.B., kann durch ein Absenken der Energiezustände mittels Solvatation erreicht werden.

Wir haben durch Nutzung der Layer-by-Layer-Technik Polyelektrolytkapseln aufbauen können, die - über die gesamte Schichtdicke von wenigen Nanometern betrachtet - einen hohen Polaritätsgradienten aufweisen. Mit dieser Präparationsmethode kann eine geeignete Überlappung der Wellenfunktionen der Farbstoffmoleküle erreicht werden. Unter Verwendung von Pyren als Modellchromophor ist es uns zunächst gelungen, einen polaritätsgetriebenen Elektronentransfer laserspektroskopisch nachzuweisen. Um das Schichtsystem für mögliche Anwendungen vorzubereiten, ist der Wechsel vom Pyren (Absorption im UV) zum Squarin (Absorption im VIS) geplant und bereits begonnen.

MO 43.5 Di 17:30 HU 2091

Photochemie in superflüssigen Heliumtropfen: Ultraschneller intramolekularer Protonentransfer und die Wirkung polarer Lösungsmittel am Beispiel des 3-Hydroxyflavons — ●ALKWIN SLENCZKA und R. LEHNIG — Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Uni Regensburg,

Schnelle intramolekulare Prozesse in Molekülen werden in Pump-Probe Experimenten mit fs-Laserpulsen in Echtzeit beobachtet. Beispiel hierfür ist der ESIPT Prozess im 3-Hydroxyflavon. In der Frequenzdomäne entsprechen Lebensdauern von fs einigen cm^{-1} , die spektral leicht aufzulösen sind. Die Emissionsspektren des 3-Hydroxyflavons in superflüssigen Heliumtropfen zeigen einzelne Schwingungsübergänge. Aus einer Linienformanalyse können wir Lebensdauern und damit die Zeitkonstante des Protonenrücktransfers (BPT) ablesen. Darüber hinaus ermöglicht die superflüssige Matrix den Einfluß polarer Lösungsmittel auf den ESIPT im molekularen Maßstab zu untersuchen.

MO 43.6 Di 17:45 HU 2091

Energy transport and excited state dynamics of dyes in matrices — ●MARTIN SCHLOSSER and STEFAN LOCHBRUNNER — LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München

Supramolecular structures of interacting molecules are promising candidates for electronic nanodevices and functional materials. In such systems energy and charge transport are governed by the excited state dynamics of the participating compounds and the interaction between neighboring molecules. We investigate the interplay between excited state dynamics and transport properties by looking at the energy migration between Perylene Orange and Perylene Red dye molecules incorporated at high concentrations in thin layers of PMMA. The photoinduced dynamics is characterized by broadband pump-probe spectroscopy with 100 fs time resolution and compared to the dynamics at low concentrations in solution. The excited state absorption is disentangled from stimulated emission and bleaching contributions by its dependence on the polarization. To identify the mechanisms responsible for the observed dynamics the decay of the anisotropy and the dependence on the excitation energy density (fluence) is investigated.

MO 43.7 Di 18:00 HU 2091

Anharmonic couplings underlying ultrafast vibrational dynamics of acetic acid dimers — ●N. HUSE¹, B. D. BRUNER², M. L. COWAN², J. DREYER¹, E. T. J. NIBBERING¹, R. J. D. MILLER², and T. ELSAESSER¹ — ¹Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max-Born-Str. 2A, D-12489 Berlin, Germany — ²Departments of Physics and Chemistry, University of Toronto, 80 St. George St., Toronto, ON, M5S 3H6 Canada

Hydrogen bonded systems display strong anharmonic couplings between different vibrations resulting in complex vibrational spectra and dynamics. We analyze the line shape of the O-H stretching band of cyclic acetic acid dimers in solution, an important model system with two O-H...O bonds. Two-dimensional (2D) heterodyne detected photon echo spectroscopy based on a new diffractive optic (DO) technique [1] and on spectral interferometry are used to record the 2D infrared spectra. Signal Phase stability is better than $\lambda/150$. We find pronounced Fermi resonances between the O-H stretching $v=1$ level and combination/overtone levels of O-H bending, C-O and C=O stretching modes and multi-level quantum beats in the coupled low-frequency modes. Fermi resonance couplings of 40 to 150 cm^{-1} are of similar strength as those of the low-frequency hydrogen bond stretching and in-plane deformation modes [2].

1. Cowan, J. P. Ogilvie and R. J. D. Miller, Chem. Phys. Lett. **386**, 184, 2004.
2. Heyne, N. Huse, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **121**, 902, 2004.

MO 43.8 Di 18:15 HU 2091

Ultrafast Infrared Spectroscopy of the Ring Opening Reaction of CN-Dihydroazulene — •TOBIAS SCHRADER, ULI SCHMIDHAMMER, WOLFGANG SCHREIER, FLORIAN KOLLER, ARNE SIEG, and EBERHARD RIEDLE — LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München

Ultrafast molecular switches offer a large potential in the field of optoelectronics. A promising candidate is the photochromic compound 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene (CN-DHA). Upon excitation with UV light it undergoes a ring opening reaction to its vinylheptafulvene (CN-VHF) isomer. We report on the first UV pump, mid IR probe experiments of the ultrafast reaction dynamics and compare it to

existing UV pump, visible probe data [1]. The IR experiments were performed in acetonitrile-d₃ at probe wavelengths between 1400 cm^{-1} and 1570 cm^{-1} with a time resolution of 200 fs. We observe strong excited state absorption (ESA) that shows some variations at early times which are indicative of the previously concluded excited state ring opening [1]. The ESA decays with a time constant of 13 ps that corresponds to the return to the electronic ground state. Slower contributions to the signal are likely linked to the cis-trans isomerisation of VHF. The results are interpreted with the help of high level quantum chemical calculations.

- [1] V. De Waele, M. Beutter, U. Schmidhammer, E. Riedle and J. Daub, Chem. Phys. Lett. **390** (2004) 328.

MO 43.9 Di 18:30 HU 2091

Photo-Rearrangement of *o*-Nitrobenzaldehyde Probed by Femtosecond Raman Spectroscopy — •STEFAN LAIMGRUBER, WOLFGANG SCHREIER und PETER GILCH — Department für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

Aromatic nitro-compounds are known to photochemically abstract hydrogen atoms from adjacent hydrocarbon moieties. For *ortho*-substituted nitro-aromatics these abstractions proceed intra-molecularly and trigger secondary processes. Due to these processes aromatic nitro-compounds are used as, e.g., photo-labile protecting groups and as the leaving group in caged compounds. Here, we study a prototypical nitro-compound, *o*-nitrobenzaldehyde, which is photochemically transformed into *o*-nitrosobenzoic acid by a femtosecond stimulated Raman technique. This technique uses a white light continuum as the Stokes pulse in the stimulated Raman process. To our knowledge this is the first application of this technique for the investigation of photochemical processes. The transient Raman spectra obtained are compared with calculated spectra of possible intermediates and the mechanism of the reaction is discussed.

MO 44 Novel Spectroscopies

Zeit: Dienstag 16:30–18:00

Raum: HU 2097

MO 44.1 Di 16:30 HU 2097

Transiente Absorptionsspektroskopie von neuartigen Nanopartikeln — •STEPHAN MALKMUS¹, STEFAN KUDERA², WOLFGANG PARAK², LIBERATO MANNA³ und MARKUS BRAUN¹ — ¹Ludwig-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstr. 67, 80538 München — ²Ludwig-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl für Angewandte Physik, Amalienstr. 54, 80799 München — ³National Nanotechnology Lab of INFN, Via Amesano, 73100 Lecce, Italien

Tetrapods [1] sind neuartige CdTe Nanopartikel, die durch ihre besondere Geometrie hervorstechen: Aus einer vierseitigen Pyramide wachsen Arme kontrollierbarer Dicke und Länge heraus. Bisher beschränkte sich deren optische Charakterisierung lediglich auf stationäre Spektroskopie.

Wir präsentieren nun zeitaufgelöste Messungen zur Elektron-Loch-Dynamik der Tetrapods: Mit Hilfe einer zwei Farben Anreg-Abtast-Anordnung (zwei nicht-kollineare optisch parametrische Verstärker nach einem regenerativen Verstärkersystem) wurde spektral aufgelöst breitbandig die transiente Absorption dieser Tetrapods im sichtbaren Spektralbereich vermessen.

Das transiente Absorptionsspektrum der exzitonischen Struktur dieser Halbleiter Nanopartikel mit besonderer Geometrie wird mit dem gewöhnlicher, runder Nanodots verglichen.

- [1] Liberato Manna, et al., Nat. Mat. **2**, p. 382, 2003

MO 44.2 Di 16:45 HU 2097

Signatures of orbital symmetry and alignment in strong-field ionization of molecules — •A. JARÓN-BECKER¹, A. BECKER¹, and F.H.M. FAISAL² — ¹Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Str. 38, 01187 Dresden — ²Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Postfach 100131, 33501 Bielefeld

Multiphoton ionization of molecules is studied using the strong-field S-matrix approach. Numerical calculations for the angular distribution and the energy spectrum of the photoelectron as well as the total ionization rates and yields in an intense linearly polarized laser pulse are performed. Results are obtained for molecules aligned along the polarization axis and for ensembles of molecules having a random orientation of the molecular axis with respect to the polarization direction. Signa-

tures of the molecular geometry and the orbital symmetry are identified and discussed. Predictions of the present theory for the dependence of the total ionization rates and yields on the orientation of the molecule are compared with other theoretical models and recent experimental data.

MO 44.3 Di 17:00 HU 2097

Laserspektroskopische Untersuchung druckinduzierter Effektan Absorptionslinien von Formaldehyd im nahen UV — •MARC SCHULZ und DIETER ZIMMERMANN — Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin

In einer Multireflexionszelle vom Herriott-Typ wurde der Einfluß von Fremdgasen auf einige Absorptionslinien von Formaldehyd untersucht. Die Absorptionslinien gehören zu den Schwingungsbanden $2_0^1 4_0^1$ und $2_0^2 4_0^1$ des elektronischen Übergangs vom Grundzustand $\tilde{X}^1 A_1$ in den angeregten Zustand $\tilde{A}^1 A_2$ und liegen bei Wellenzahlen zwischen 29 580 und 30 750 cm^{-1} . Die Lichtquelle bestand aus einem Farbstoff-Ringlasersystem im cw-Betrieb sowie einem externen Frequenzverdopplungsring mit einer Ausgangsleistung von 10 mW. Als Fremdgase wurden die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon sowie Luft und O_2 und N_2 verwendet. Für 5 Absorptionslinien aus beiden Banden wurden die Koeffizienten der Linienverbreiterung und der Linienverschiebung ermittelt. Erstmals konnte dabei auch für Formaldehyd der Effekt der Linieneneigung (Dicke narrowing) beobachtet und quantitativ bestimmt werden. Für 16 Linien des 2Q -Zweiges der $2_0^2 4_0^1$ Bande wurde die Linienverbreiterung in Luft bestimmt. Unsere Ergebnisse sind für den spektroskopischen Nachweis kleiner Mengen von Formaldehyd in der Atmosphäre von Bedeutung. Bei einer effektiven Absorptionslänge von 84 m haben wir in unserer Apparatur eine Nachweisgrenze von 0.2 ppm erreicht.

MO 44.4 Di 17:15 HU 2097

Line Shapes in Time-of-Flight Mass Spectrometry: Application of a Genetic Algorithm — •CHRISTOF MAUL — Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, 38106 Braunschweig

A data analysis method is presented which is based on the application of a genetic algorithm to a forward convolution procedure which finds

the best three-dimensional product momentum distribution from one-dimensional experimental data as typically obtained in reaction dynamics experiments utilising laser induced fluorescence or resonance enhanced multi-photon ionisation combined with time-of-flight measurements. The high performance of the method is demonstrated for a complex product distribution exhibiting a velocity dependent anisotropy behaviour.

MO 44.5 Di 17:30 HU 2097

Untersuchung der Prädissoziation von Natriumjodid im Molekülstrahl durch Beobachtung spin-polarisierter Na-Atome — •MARCEL DICKOW¹, FALK KÖNIGSMANN¹, WALDEMAR UNRAU¹, TOBIAS LIEBIG¹, DIETER ZIMMERMANN¹, KONSTANTIN KOROVIN² und OLEG VASYUTINSKII² — ¹Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin — ²Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

In einer Molekülstrahlapparatur wurde die Photodissoziation von NaI mittels zirkular polarisierter UV-Laserpulse untersucht. Diese wurden durch einen Excimer- gepumpten durchstimmbaren Fabstoffs Lasers mit anschließender SHG erzeugt und führten zu einer Dissoziation der Moleküle in neutrale Photofragmente unterschiedlicher Anregungsgrade. Mit Hilfe der doppler-aufgelösten Faraday-Technik wurde die Absorption und Dispersion der spin-polarisierten Natrium-Atome gemessen. Erstmals konnten dabei die Anregungsenergien im Bereich von 245-265 nm variiert und die beobachteten Photofragmente unterschiedlichen Dissoziationskanälen des NaI-Moleküls zugeordnet werden.

Es werden Ergebnisse für den räumlichen Anisotropie-Parameter β , und die die Orientierung beschreibenden Parameter α_1 und γ_1 bei unterschiedlichen Anregungsenergien vorgestellt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Aussagen über den innermolekularen Potentialverlauf treffen.

MO 44.6 Di 17:45 HU 2097

Nachweis von Stickstoffmonoxid im sub-ppt Bereich — •JÖRG LAUENSTEIN¹, ALEXEI A. VESELOV², CHRISTOF MAUL¹, OLEG S. VASYUTINSKII² und KARL-HEINZ GERICKE¹ — ¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig — ²Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

Die Wirkungsweise von Stickstoffmonoxid ist äußerst wichtig in der Atmosphärenchemie, Medizin, Botanik, Veterinärmedizin und Geoökologie. Dabei tritt Stickstoffmonoxid teilweise als Schadstoff, teilweise aber auch als nützlicher oder essentieller Bestandteil auf. Um die Wirkungsweisen von NO in all diesen Themenbereichen genauer zu untersuchen, müssen geeignete Messmethoden zur Verfügung gestellt werden. Eine Messmethode, die sowohl sensitiv, selektiv, genau und schnell zugleich ist, ist der Nachweis von NO mit Hilfe der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). NO wird dabei durch einen durchstimmbaren UV-Laserstrahl angeregt und die darauf folgende Fluoreszenz mit einem Photomultiplier detektiert. Die Methode ist mit einer Nachweisgrenze im sub-ppt Bereich empfindlich genug, um verschiedene Isotopomere des Moleküls selektiv nachzuweisen. Das ermöglicht die Durchführung von Experimenten mit markierten NO Precursoren.